Prix Gobley
1889 (1)

Ethers tartriques

Recherches faites par
Eug. Ackermann.

Paris 1889

Gobley

Prix Gobley
1889 (1)

1889

Prix Gobley.

Mémoire présenté par

Eug. Ackermann

à l'École Supérieure
de Pharmacie de Paris

Table des matières

Eth
Car
id
id
Car
u
u
Eth
Pre
Mi
Ac
Pra
Ac
Au
Iso
Bu
II Bee
III Pro
V. Pip
VI An
VII Su
VIII Ni
IX Sur
X Act

1er Travail.

Tartrates de Propyle et de Butyle.

Tartrates neutres de propyle et de butyle.
Acides propyltartrique et butyltartrique.

Propyltartrates et Butyltartrates.

Table des matières

Eug. Ackermann
30 Juin 1889.

Introduction.

On sait que l'acide tartrique contient deux oxhydryles acides et deux oxhydryles alcooliques et qu'en conséquence il peut fonctionner dans ses nombreux dérivés éthérés deux fois comme acide et deux fois comme alcool. Il en résulte trois classes de composés éthérés ; la première seule nous occupera ici. Dans la première classe, l'acide tartrique fonctionne à la manière des acides bibasiques ordinaires, c'est-à-dire que l'hydrogène des deux oxhydryles acides peut être remplacé par des radicaux d'alcool. On trouve dans cette classe des éthers acides et des éthers neutres.

$$\begin{cases} CH\,OH - CO^2C^2H^5 \\ CH.OH - CO^2\,H \end{cases}$$ Acide éthyltartrique

$$\begin{cases} CH.OH - CO^2, C^2H^5 \\ CH.OH - CO^2\,C^2\,H^5 \end{cases}$$ Tartrate d'éthyle neutre

On aura de même les éthers de propyle, de butyle, d'amyle, etc.

Dans le présent travail nous nous occuperons donc des tartrates neutres de propyle et de

butyle, des acides propyltartrique et butyltartrique, des propyltartrates et butyltartrates.
Ces divers corps n'ont guère été étudiés jusqu'ici.
L'acide propyltartrique n'a pas été décrit,
le tartrate de propyle normal est traité dans les bulletins de la Société chimique de Berlin (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Ausschutz et Pictet. 13. 1171), le tartrate d'isopropyle est traité dans le même ouvrage (Pictet. Jahresbericht 82,856), de même du reste que le tartrate d'isobutyle.
Quant à l'acide butyltartrique personne n'en parle et les propyl.. et butyltartrates n'ont pas été décrits.
En conséquence on voit qu'il reste encore beaucoup à faire. J'ai pu me guider toutefois sur les composés analogues d'éthyle.
Voici maintenant comment nous diviserons notre travail. Il s'agira d'abord d'obtenir les alcools propylique et butylique en particulier de les extraire de l'alcool amylique brut.
Nous sacrifierons la première partie de ce travail à ces opérations. Dans la seconde nous traiterons de la préparation et des propriétés des tartrates neutres de propyle et de butyle, dans la

troisième nous parlerons de la préparation et des propriétés des acides propyltartrique et butyltartrique, des propyltartrates et butyltartrates.

Première Partie

Alcools propylique et butylique.

En premier lieu il s'agit de retirer les alcools propylique et butylique de l'alcool amylique brut.

Cet alcool amylique brut renferme outre l'alcool amylique de l'alcool éthylique, souvent un peu d'aldéhyde, puis des alcools propylique et butylique, des alcools supérieurs et enfin divers éthers amyliques.

Pour le purifier voici comment l'on procède. On agite avec de l'eau pour dissoudre l'alcool éthylique, on décante l'huile surnageante, on la dessèche sur du chlorure de calcium et on la soumet à des distillations fractionnées.

Il passe de l'alcool propylique au-dessous de 100°, vers 98°, de l'alcool butylique entre 108° et 110° et de l'alcool amylique entre 128° et 132°. Au dessus on recueille des alcools supérieurs et des éthers amyliques.

Nous nous étendrons tout-à-l'heure sur la préparation des alcools propylique et

butylique, contentons-nous de donner d'abord quelques renseignements généraux sur l'alcool amylique, renseignements pouvant servir de termes de comparaisons entre les corps analogues de propyle et de butyle. — Qu'on ne s'attende pas à trouver ici un traité complet sur l'alcool amylique, non, nous ne donnerons qu'un petit résumé de diverses notes entrant dans la question.

L'alcool amylique forme des combinaisons avec l'acide tartrique et l'acide citrique; ces deux corps s'y dissolvent assez facilement et même en grande quantité à la chaleur prolongée du bain-marie. L'acide citrique fournit plusieurs combinaisons, par contre il n'y a que l'acide amyltartrique et ses sels qui aient été décrits.

Le tartrate neutre d'amyle n'est pas connu. Nous avons préparé l'amylcitrate de chaux par le procédé ordinaire, procédé dont nous parlerons plus loin pour les combinaisons de l'acide tartrique.

Une certaine quantité d'alcool propylique a pu se dissoudre dans l'eau avec l'alcool éthylique. Il y aura moyen de l'en retirer

J'ai obtenu un sel qui se présente en mamelons de plusieurs millimètres de diamètre et paraissant assez peu soluble. Le citrate neutre d'amyle s'obtiendra en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique desséché à travers une solution d'acide citrique dans l'alcool amylique. — Lors de la préparation des solutions saturées d'acides tartrique et citrique dans les alcools, en particulier dans l'alcool amylique, il faut prendre garde de ne pas surchauffer, autrement il se développerait une odeur extrêmement désagréable et il y aurait coloration brune, en d'autres mots il y aurait décomposition. Ayant établi ces quelques principes nous allons parler des divers amyltartrates et d'abord des amylsulfates. Voici comment on obtient l'acide amylsulfurique. On mélange poids égaux d'alcool amylique et d'acide sulfurique concentré, il y a formation d'une mixture d'un violet-pourpre. Il faut de préférence verser lentement l'alcool sur l'acide qui se trouve dans une grande capsule en porcelaine. L'alcool étant le plus léger surnage et peu à peu par diffusion les deux liquides se combinent

d'abord physiquement, puis chimiquement. Au bout de 48 heures on verse lentement dans près de 10 fois son poids d'eau, puis l'on sature par du carbonate de baryte. La saturation accomplie, on filtre et l'on obtient un liquide légèrement brun qui concentré par l'évaporation à l'air sec abandonne de beaux cristaux en belles tables rhomboïdales. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, à peine toutefois dans l'éther, ils s'effleurissent à l'air chaud et forment une poussière d'un gris-jaune pâle. Leur solution qui est gris jaunâtre, traitée par l'acide sulfurique, précipite du sulfate de baryte et l'on obtient une solution d'acide amylsulfurique. En concentrant la solution on obtient un liquide sirupeux, peu coloré, doué de fortes propriétés acides — Tout ce que nous venons d'énumérer est connu, nous avons toutefois besoin de ces documents.
Chauffant les cristaux d'amylsulfate de baryte au bain d'huile à 110°, nous avons constaté qu'ils deviennent bruns; entre 120° et 130° ils deviennent d'un brun-noir et au-delà d'un noir foncé. Ce sel se décompose assez facilement. En faisant bouillir une certaine quantité

d'amylsulfate de baryte, pendant près de 20 minutes, avec de l'oxyde pur de plomb et de l'acide sulfurique dilué, on obtient par filtration un liquide d'un violet pourpre splendide dont la couleur ressemble ~~complètement~~ aux solutions de permanganate de potasse — Un excès soit de soude, soit de potasse caustique y forme un précipité gris-blanchâtre avec décoloration. La mixture violette se trouble néanmoins, par le refroidissement sa coloration passe au rouge-vineux. Prenant par contre de l'amyltartrate de baryte, faisant bouillir de même avec de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfurique dilué, nous n'avons obtenu qu'un dégagement de gaz, le liquide filtré restant incolore. Le résidu est gris-brun — L'amysulfate de baryte chauffé avec du chlorure d'antimoine cristallisé forme un liquide brun-noir et dégage des vapeurs alcooliques. Chauffant des solutions concentrées de sulfocyanure de potassium et d'amylsulfate de baryte, il se forme à la surface une couche huileuse. Nous préparons dans des conditions analogues à la préparation du sel de baryum une solution de sel de strontium.

Cette solution présente la plupart des réactions des sels de baryum, toutefois elle ne cristallise pas si facilement que le sel de baryum.
Evaporant au bain-marie, il y a décomposition, formation d'une teinte rose, puis brune.
Remplaçant le carbonate de baryte par du carbonate de chaux, on obtient une solution d'amylsulfate de chaux qui présente tous les caractères des sels de baryum. Toutefois pour préparer l'acide amylsulfurique, il vaut bien mieux opérer par le sel de baryum
La solution du sel de chaux est d'un gris-jaune. L'évaporant avec beaucoup de précautions vers 60° j'obtiens des croûtes en mamelons d'un gris-pâle, Evaporant au bain-marie. il y a décomposition, on constate d'abord une légère coloration violette, puis tout le liquide prend cette teinte qui passe finalement au violet-noir.
On constate à la surface une couche huileuse. Il est donc assez difficile d'obtenir un beau sel de calcium, - En général les solutions diluées d'amylsulfates peuvent se chauffer assez facilement, mais les solutions

concentrées se décomposent rapidement. Pour obtenir de beaux cristaux il faudrait forcément opérer à froid et surtout user de patience. Mentionnons aussi que les amylsulfates de chaux et de baryte ne provoquent nulle réaction de coloration avec le nitrite de potassium, même par l'ébullition. Passons maintenant aux amyltartrates, Notons d'abord que l'alcool amylique que nous avons employé a été recueilli entre 125° et 135° au lieu de 128° à 132°, qu'en conséquence il n'était pas complètement pur. Pour préparer l'acide amyltartrique on prend près de 60g. d'alcool amylique que l'on introduit dans un matras avec 90gr. d'acide tartrique grossièrement pulvérisé. On ferme le matras à l'aide d'un bon bouchon muni d'un tube de près d'un mètre de hauteur de façon à ce qu'il ne puisse guère se volatiser de liquide puis on chauffe au bain de sable entre 120° et 130°; ceci pendant près de 24h. On verse alors dans de l'eau et on sature par du carbonate de baryum, l'on obtient

une solution d'amyltartrate de baryte, solution qui toutefois n'est de loin pas si concentrée que celle de l'amylsulfate de chaux ou de l'amylsulfate de baryte. Cette solution d'amyltartrate de baryte traitée à une quantité convenable d'acide sulfurique dilué fournit une solution d'acide amyltartrique qui, dans le vide, se prend en cristaux mamelonnés. En saturant cet acide par du carbonate de baryte, on obtient de nouveau de l'amyltartrate de baryte, un peu plus pur cette fois-ci. La solution d'acide amyltartrique est décomposée par une solution de carbonate de potasse sous séparation d'une couche huileuse d'alcool amylique. ~~qui a pris une teinte bleue~~.

En chauffant lentement au bain de sable parties égales d'acide tartrique et d'alcool amylique, étendant d'eau sitôt la solution achevée et traitant au carbonate de potasse dans l'intention de faire de l'amyltartrate de potasse, nous n'obtenons pas de sel. Il y a décomposition, l'alcool amylique gagne la surface et il n'y a que

formation de tartrate de potasse, sans dégagement d'acide carbonique. — En conséquence pour préparer l'amyltartrate de potasse, on ne pourra agir que par double décomposition, faisant agir le carbonate de potasse sur l'amyltartrate de baryte. Tous les renseignents que nous donnons ici nous serviront de guides pour les combinaisons analogues de propyle et de butyle. La solution d'amyltartrate de baryte, obtenue ainsi que nous venons de le dire, dépose peu-à-peu de petits cristaux blancs. Il faut avoir soin toutefois de rejeter le premier dépôt qui n'est qu'un amyltartrate chargé de tartrate de baryte. Ces cristaux s'effleurissent à l'air sec, ainsi qu'à l'étuve. La solution aqueuse du sel de baryum traitée à un mélange de solutions concentrées de cyanure de potassium et de chlorure de chaux, ne provoquent qu'un violent dégagement de gaz mais pas de coloration. — Faisant dissoudre à chaud de l'amyltartrate de baryte dans une dissolution de nitrite de potassium, puis y ajoutant de l'acide chlorhydrique, il y a formation d'un liquide brun-jaune. —

L'amyltartrate agité avec de l'eau tenant en suspension du péroxyde de baryum provoque un dégagement de gaz. — Au bout de quelques temps la solution d'amyltartrate de baryte ne dépose plus de cristaux, pour en retirer la plus grande quantité nous concentrons au bain-marie et nous laissons refroidir. Nous constaterons une formation de dépôts plus ou moins cristallins. Il faut bien se garder de vouloir évaporer à siccité car il y aurait décomposition.

On connaît la réaction de l'acide tartrique (Voir dans le supplément du Dict. de Würtz) (Fenton. Chem. News. t. XLIII. p. 110)

L'acide tartrique ou un tartrate, additionné d'un peu de sel de fer et de quelques gouttes d'eau oxygénée, puis d'un excès de soude caustique donne une coloration violette. — Remplaçant le tartrate par de l'amyltartrate de baryte, nous n'avons obtenu qu'un précipité vert-sâle, ni de précipité violet, ni de coloration violette. Il se peut toutefois qu'en opérant dans d'autres conditions l'on pourrait réussir à obtenir le violet.

L'amyltartrate de baryte chauffé au-delà de 100° dégage des vapeurs aqueuses; vers 125° des vapeurs d'alcool amylique, au-delà il y a décomposition complète. Par la calcination dans une capsule de platine, il devient d'abord brun, dégage des vapeurs, pyrogénées, puis noircit, forme un charbon et finalement abandonne un résidu blanc qui fait effervescence par les acides et dont la solution est précipitée à l'état de sulfate de baryte par l'acide sulfurique dilué.
Je me suis servi de ce procédé pour doser le baryum ou plutôt la baryte du sel. Nous avons aussi calciné directement avec de l'acide sulfurique dilué. - 0,500 gr. d'amyltartrate de baryte desséché à l'air sec, calciné à blanc avec de l'acide sulfurique, abandonna 0,105 g. de sulfate de baryte, ce qui multiplié par 0,6566 donne 0,0676 = 0,068 de baryte anhydre. Dans ces conditions l'amyltartrate de chaux fournit 0,160 gr. de sulfate de chaux, ce qui multiplié par 0,4118 donne 0,0658 = 0,066 de chaux anhydre.

Nous avons préparé le sel de chaux de deux manières, d'abord en décomposant le sel de Baryum en solution par de l'acide sulfurique dilué, puis neutralisant par du carbonate de calcium. Puis aussi en chauffant convenablement de l'acide tartrique et de l'alcool amylique, traitant à l'eau et saturant par du carbonate de calcium, opérant comme pour la préparation de l'amyltartrate de baryte. Le sel de chaux se présente sous la forme d'une masse friable, est précipité dans ses solutions par l'acide sulfurique dilué, les alcalis et par un grand nombre de sels métalliques.

Passons maintenant à la diagnose des alcools, c'est-à-dire au moyen de reconnaître si un amyltartrate contient réellement de l'alcool et n'est pas simplement un tartrate. Pour ce on décompose le sel par l'ébullition prolongée avec de l'eau, on distille fractionnément et on dessèche l'alcool, puis on le transforme en iodure par distillation avec de l'iode et du phosphore. Cet iodure obtenu est distillé sur le nitrite d'argent et fournit un liquide qui traité par un mélange de solutions de potasse caustique

et de nitrite de potassium, puis par de l'acide sulfurique dilué fournit une coloration rouge en présence des alcools primaires, une coloration bleue en présence des alcools secondaires, aucune coloration s'il y a un alcool tertiaire. La réaction de l'iodure alcoolique sur le nitrite d'argent s'effectue d'abord par double décomposition, il y a formation de nitrite alcoolique. Nous avons exécuté cette série d'opérations sur l'amyltartrate de baryte, toutefois elle demande ~~ande~~ du temps et une certaine quantité de produit. Nous ne parlerons guère ici de l'emploi d'autres nitrites, je dirai seulement que j'ai expérimenté les nitrites de plomb et de cuivre ainsi que le nitrite double de cobalt et de potassium. Le nitrite de plomb donne aussi de bons résultats, mais il en faut prendre une plus grande quantité que du nitrite d'argent. Vu toutefois la modicité de son prix il y a intérêt à prendre le nitrite de plomb. — ~~J'ai~~ répété les essais avec les iodures d'éthyle, de propyle et de butyle ; nous avons toute confiance en la réaction. — Pour avoir une bonne réaction, il suffit de prendre

de 0,25 a 1gr. de nitrite d'argent ; la réaction est assez vive, l'iodure agit même à froid, toutefois on chauffe légèrement pour distiller complètement. Il faut aussi ne pas prendre trop d'iodure par rapport à la quantité de sel d'argent autrement la réaction de coloration pourrait être entravée.

Les colorations sont malheureusement fugaces et ne pourront en conséquence être conservées comme pièces de conviction en chimie légale.

J'ai parlé ailleurs de la préparation du nitrite de plomb, ainsi que du nitrite de cuivre, quant à la préparation du nitrite double de cobalt et de potassium, nous n'avons fait que suivre la méthode de Würtz.

Ayant ainsi donné quelques renseignements généraux sur les composés d'amyle pouvant figurer dans le présent travail nous allons décrire les propriétés et la préparation des alcools propylique et butylique.

$$\begin{cases} CH_3 \cdot CH_2 \\ C'H_2 = C'H_2 \\ C'H_3O.C'H_2.OH \end{cases}$$

Alcool propylique

$[C_3H_8O]$ $[CH_3-CH_2-CH_2-OH]$

On sait que l'alcool propylique est le 3ème terme de la série des alcools primaires normaux et qu'il a pour isomère l'alcool isopropylique $[CH_3-CHOH-CH_3]$ qui est un alcool secondaire.

[Würtz] L'alcool propylique peut être retiré des résidus de distillation d'un grand nombre de fermentations alcooliques. Il peut en être extrait par des séries répétées de distillations fractionnées, qu'il est utile de faire suivre d'une transformation en iodure ou en bromure; les éthers étant eux-mêmes fractionnés avec soin, serviront à préparer les alcools ou plutôt les dérivés propyliques normaux. Il y a diverses préparations de l'alcool propylique normal. On traite entre autre de l'anhydride propionique ou bien de l'aldéhyde proprionique par de l'amalgame de sodium.

$$\left.\begin{matrix} CH_3\,CH_2 \\ C'H_2 = C'H_2. \\ C'H_3O\,C'H_2,OH \end{matrix}\right]$$

L'alcool propylique normal est un liquide limpide ressemblant à l'alcool

éthylique, soluble dans l'eau en toutes proportions, insoluble dans une solution concentrée froide de chlorure de calcium. Le carbonate de potasse le sépare de ses solutions aqueuses. Il bout à 97-100° (Chancel), à 98,5° Pierre et Puchot), à 97-98° (Chapmann et Smith), à 96° (Rossi) Beilstein donne comme point d'ébullition 98°. La présence de l'eau, en petite quantité, abaisse le point d'ébullition. Il existe un hydrate C_3H_8O, H_2O bouillant d'une manière constante à 87,5° (pression baromet. 0,738); le carbonate de baryte le décompose.

M.M. Pierre et Puchot contestent toutefois l'existence de cet hydrate. — Densité à 13° = 0,813 (rapporté à l'eau à 4°. Chancel); à 0° = 0,820; à 16,3° - 0,812; à 51,1° - 0,780; à 84° - 0,749 (Pierre et Puchot); à 16° 0,812 (Chapmann et Smith; à 0° 0,8205 (Rossi) Beilstein indique de 0,80883 à 0,80247. —

L'alcool propylique, oxydé au moyen de l'acide nitrique, fournit de l'acétate de propyle, du gaz carbonique et de l'acétate oxalique.

Alcool isopropylique $[C_3H_8O]$ $[CH_3.CHO,CH_3]$

Cet alcool prend naissance dans un grand nombre de circonstances diverses, nous n'en citerons que deux.

On obtient l'alcool par fixation de l'hydrogène naissant sur l'acétone. Un mélange d'acétone avec beaucoup d'eau est additionné d'amalgame de sodium, qu'on ajoute successivement de manière à prolonger l'action pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps une couche de liquide s'est séparé à la surface du mélange; cette couche augmente lorsqu'on ajoute du carbonate de potasse. Décantée, déshydratée et soumise à la distillation, elle commence à bouillir entre 75 et 80°. Une grande partie passe entre 80° et 90°, beaucoup moins entre 90° et 100°; le thermom. monte ensuite rapidement jusqu'à 125 où l'on ne recueille que de la pinacone (Pinakon). Le liquide distillé entre 80° et 90° contient de l'acétone, de l'eau et de l'alcool isopropylique.

$$\begin{bmatrix} CH_3 & CH_3 \\ CH_2O = C & H.OH \\ CH_2 & CH_3 \end{bmatrix}$$

{Würtz} L'acétone peut être séparée par une digestion prolongée du mélange avec le bisulfite de soude en solution saturée. Il se produit des cristaux d'une combinaison de l'acétone avec le bisulfite, et ces cristaux peuvent être séparés par filtration, ou par distillation sous une faible pression. Le liquide est ensuite neutralisé par le carbonate de potassium,

décanté de la solution aqueuse et séché à l'aide de la baryte caustique. Après plusieurs distillations on obtient un liquide bouillant entre 84° et 86° qui contient encore un peu d'eau. Quand on veut être entièrement sûr que l'alcool isopropylique ne renferme pas d'acétone, il vaut mieux transformer le liquide provenant de l'action de l'amalgame de sodium sur l'acétone; et bouillant de 80 à 90°, en iodure. C'est ce qu'on fait par l'action de l'iode et du phosphore, continué jusqu'à ce que le mélange dégage d'abondantes vapeurs d'acide iodhydrique. On lave avec de la potasse étendue, puis avec beaucoup d'eau, on sèche et on distille. L'iodure ainsi obtenu bout entre 90° et 92°. On le fait réagir sur l'acétate d'argent en présence d'un excès d'acide acétique cristallisable, dans un appareil à reflux. Quand l'action est terminée, on distille le liquide; on lave avec une solution de carbonate de soude, l'on décante et l'on sèche l'acétate d'isopropyle formé bouillant entre 90° et 93°. Cet acétate saponifié par la potasse en vase clos fournit l'alcool isopropylique pur.

On peut aussi préparer l'alcool isopropylique avec l'iodure d'isopropyle provenant de l'action de l'iode et du phosphore sur la glycérine en présence d'une certaine quantité d'eau.
M.r Erlenmeyer a montré que l'iodure obtenu est identique avec l'iodure d'isopropyle (Voir Fittig) et qu'il fournit de l'alcool isopropylique par l'action de l'oxyde d'argent humide.
L'alcool isopropylique forme un liquide limpide d'une odeur alcoolique, qui rappelle celle de l'acétone. Il brûle facilement avec une flamme assez peu éclairante; est soluble dans l'eau en toutes proportions et séparable de sa solution aqueuse par l'addition du carbonate de potasse. Beilstein donne comme densité 0,79136 à 15°, 0,78451 à 25°; Würtz indique 0,791 à 15°; Fittig 0,7826; point d'ébullition d'après Fittig 82,8°, d'après Beilstein 82,5° à 83,5°; d'après M.r Friedel entre 86 et 88°, d'après Linnemann entre 83-84° a 739 millimètres.—
{Würtz} Traité par les oxydants, l'alcool propylique régénère l'acétone et fournit en même temps des produits d'oxydation de celle-ci,

Préparation de l'alcool propylique.

Voici comment j'avais opéré. — On prend de l'alcool amylique brut qu'on distille fractionnément en recueillant ce qui passe entre 95 et 100°; on obtient un liquide incolore que l'on lave à une solution moyennement concentrée de carbonate de potasse. On sépare la couche alcoolique à l'aide d'un entonnoir à robinet, on la dessèche sur du chlorure de calcium, puis on distille. Le liquide incolore est mis en contact avec de la baryte caustique * puis redistillé au bout de 24 heures. De cette façon on obtient un alcool à-peu-près pur. Pour le purifier davantage, on chauffe l'alcool avec une solution concentrée de potasse caustique. Pour ce on introduit dans un ballon réuni à un réfrigérateur par ascensum et l'on fait bouillir pendant 48 heures. Puis l'on distille et l'on traite successivement au chlorure de calcium et à la baryte caustique. De cette façon la potasse a pu saponifier et éliminer les divers

ethers renfermés dans l'alcool. Nous avons aussi une autre méthode de purification consistant à transformer l'alcool en iodure par l'iode et le phosphore. Cette méthode peut être excellente, mais elle ne nous a guère convenu étant assez dispendieuse. Quoi qu'il en soit voici le procédé – Ayant obtenu l'iodure d'après le procédé général, nous l'avons transformé en acétate par de l'acétate de plomb. Il y a formation d'iodure de plomb. Puis nous avons saponifié cet acétate propylique par une ébullition prolongée avec de la potasse caustique dans un appareil muni d'un réfrigérateur par ascensum, ensuite nous avons distillé et isolé l'alcool de la façon ordinaire. Nous avons eu l'occasion d'employer ces divers procédés dont le plus simple et le moins coûteux est évidemment le premier. D'après ce dernier procédé j'obtiens de l'alcool qui a àpeu-près la densité théorique.

Alcool isopropylique.

J'ai préparé cet alcool soit en faisant agir de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'acétone, soit en ajoutant 3p. d'acétone à une solution de carbonate de sodium et

peu à peu 1p. de sodium. Dans les deux cas la réaction peut être extrêmement énergique aussi ne saurait-on opérer avec trop de prudence. Ayant opéré avec du sodium sur une solution de carbonate de soude non suffisamment froide nous avons eu inflammation avec détonation violente et la plus grande partie de l'acétone n'a fait que brûler. Mais en opérant lentement avec de l'amalgame de sodium, nous constatons au bout d'une semaine que l'odeur de l'acétone s'est modifiée. Nous distillons fractionnément et recueillons l'alcool sur de la chaux caustique. J'ai préparé l'alcool isopropylique par l'action de l'iode et du phosphore sur la glycérine. On obtient d'abord un iodure d'isopropyle que l'on décompose par de l'hydroxyde de plomb. Nous prenons 1p. de phosphore, 6 pa. d'iode et 6 p. de glycérine (en outre de 3 à 4p. d'eau), nous introduisons le tout dans un matras que nous entourons de glace. Le liquide commence à se colorer en jaune-brun, le phosphore se recouvre d'une couche rougeâtre.
Puis on chauffe au bain-marie, avec

beaucoup de précaution, car il peut y avoir dégagement de vapeurs phosphorées assez dangereuses du reste. Au bout de 24 h. la mixture sirupeuse est d'un brun noir foncé. On réunit alors à un réfrigérateur par ascensum et on chauffe au bain de sable. Il y a distillation continue d'un liquide rouge, plus ou moins rose, et, apparition d'un peu de vapeurs d'iode. L'iodure d'isopropyle distille au fur et à mesure de sa formation. Au bout de quelques temps d'ébullition on introduit dans une cornue, on additionne de moitié son volume d'eau et on distille de nouveau. Il distille d'abord un liquide aqueux brun, puis un liquide brun-noir foncé, assez lourd. On pourrait séparer les 2 couches à l'aide d'un entonnoir à robinet, mais on agit différemment. On distille au bain de sable sur un grand excès de mercure ceci pour enlever une partie de l'iode. Il se forme dans la cornue de belles efflorescences jaunes et le col de la cornue se recouvre d'une poudre rouge de biiodure de mercure.

Quant au liquide qui distille, il forme deux couches l'une inférieure d'un gris-jaune

peu foncé, l'autre aqueuse, même moins colorée. Ces 2 couches sont chauffées à l'ébullition avec de l'hydroxyde de plomb gélatineux. L'appareil est réuni à un réfrigérateur par ascension. Puis je distille successivement sur du chlorure de calcium et de la baryte caustique et j'obtiens de l'alcool isopropylique

Iodure de propyle.

$[C^3H^7I]$

Ce corps s'obtient par l'action de l'acide iodhydrique ou de l'iode et du phosphore sur l'alcool. Bout à 99-101° (Chancel) à 104,6° (Pierre et Puchot) à 102-105° (Chapmann et Smith) à 102° (Rossi).

Densité à 16° 1,7343 (Chapmann et Smith) à 0° 1,7821 (Rossi); à 21° 1,7102 (Linnemann) à 0° 1,784, à 18° 1,767, à 52° 1,683, à 75,3° 1,632 (Pierre et Puchot).

Un mélange de solutions éthérées, assez concentrées de quinine et d'iodure de propyle dépose des cristaux, ou plutôt une masse blanche

volumineuse, d'iodure de propylquinine, que je recueille et que je dessèche à l'air libre.

Sur la diagnose de l'alcool propylique. En versant de l'iodure de propyle incolore sur du nitrite d'argent, la masse grise devient brune, se boursoufle et en distillant j'obtiens un liquide incolore. Ajoutant à ce liquide du nitrite de potassium et de la potasse caustique, puis peu à peu de l'acide sulfurique, il se forme d'abord une coloration jaune brune, un dégagement de vapeurs brunes, puis la surface du liquide devient d'un brun pourpre, en déposant aux parois une substance de même couleur. Avec l'ammoniaque on n'obtient pas cette coloration.

Iodure d'isopropyle.

Ainsi que je l'ai dit plus haut ce corps s'obtient par l'action de l'iode et du phosphore sur le produit bouillant de 75° ou 80° à 90° de l'hydrogénation de l'acétone, ou bien pour celle de l'acide iodhydrique sur la glycérine. Ce dernier mode de préparation se réalise en faisant agir 1 p. de phosphore sur un mélange de 6 p. de glycérine humide et de 6 p. d'iode.

Alcool butylique.

[$C_4H_{10}O . C_4H_9OH$]

Würtz donne les renseignements suivants. Découvert par lui dans l'alcool amylique du commerce qui en contient des quantités variables. Pour isoler ce corps on soumet d'abord l'alcool amylique à la distillation, on recueille séparément les parties bouillant entre 80° et 105°, entre 105° et 115°, et enfin entre 115° et 125°. La première fraction est lavée à l'eau pour dissoudre l'alcool vinique. La portion non dissoute est rectifiée et les (Comparer avec ce qui est indiqué dans Pelouze et Frémy) parties bouillant au-dessus de 104° sont réunies à la 2e fraction; on y réunit aussi tout ce qui; dans une nouvelle rectification de la fraction recueillie entre 113° et 125°, passe avant 115°. Le liquide ainsi séparé est maintenu pendant 48h, à l'ébullition, avec une solution concentrée de potasse caustique, puis distillé, desséché et rectifié à plusieurs reprises, en ne

recueillant (qui ce qui a pu passer entre 108° et 110°.
La distillation se fait dans un ballon surmonté d'un tube à une ou 2 boules, dans lequel la vapeur est obligée de passer et où les parties les moins volatiles se condensent sans retomber dans le ballon. Pour purifier l'alcool butylique ainsi séparé, on le transforme en iodure de butyle. Cet iodure purifié par distillation, est lui même transformé, à l'aide de l'acétate d'argent, en acétate de butyle, et enfin l'éther acétique est saponifié par une longue ébullition avec de la potasse caustique. —
L'alcool butylique bout à 109°, il constitue un liquide incolore, plus fluide que l'alcool amylique. Son odeur ressemble à celle de ce dernier alcool, mais est un peu plus vineuse. Densité à 18°5 = 0,8052, Il brûle avec une flamme éclairante; se dissout dans 105 p. d'eau à 18°, l'addition de chlorure de calcium, ou de chlorure de sodium le sépare en couche huileuse. Il dissout le chlorure de calcium et s'y combine.
L'alcool butylique de fermentation n'est pas comme on aurait pu s'y attendre, un alcool de la série normale. En effet, en l'oxydant, on a obtenu de l'acide acétique, des produits non-acides

et en outre de l'acide isobutyrique.
La série butylique est la première qui présente à la fois des alcools primaires, secondaires, et tertiaires; en outre l'on connait deux alcools primaires, l'alcool butylique normal

$[CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-.OH]$ et l'alcool isobutylique ou butylique de fermentation.

$[(CH_3)_2-CH-CH_2.OH]$

Avant de parler brièvement des alcools secondaires et tertiaires, traitons de quelques préparations de l'alcool butylique primaire normal. On peut faire un mélange de butyrate et de formiate de calcium, mélange que l'on distille par petites portions. On rectifie le produit brut pour isoler l'aldéhyde butyrique qui bout à 75° et on le traite par l'amalgame de sodium, en ayant soin de neutraliser au fur et à mesure la liqueur par l'acide sulfurique. Une autre méthode indirecte, très avantageuse a été indiquée par Albert Fitz. On transforme la glycérine en alcool butylique normal par l'action d'un certain « Bacillus subtile » que l'on met en présence de divers sels servant à la nutrition. Cette préparation est décrite

dans le Supplément au Dictionnaire de chimie de Würtz. L'alcool butylique normal bout à 116°, sa densité à 0° est de 0,826 et de 0,8135 à 22°. Il dissout 15 % de son volume d'eau et exige 12 parties d'eau pour se dissoudre, son odeur est analogue à celle de l'alcool isobutylique

Alcool butylique secondaire.

La densité de cet alcool à 0° est de 0,827, son point d'ébullition 99° à la pression de 739 millimètres, d'après Lieben. Il se prépare soit par l'action de l'acétate d'argent ou bien par l'action de l'acétate mercureux sur l'iodure secondaire, obtenu en faisant agir l'acide iodhydrique sur le butylène. Un autre procédé consiste à hydrogéner la méthylacétone.

Quant à l'alcool butylique tertiaire, autrement dit Triméthylcarbinol, il n'a que peu d'importance, aussi je n'en citerai pas la préparation.

Pour terminer ces renseignements théoriques je m'en vais citer un extrait de « Beilsteins Organische Chemie ».

Il dit :
En remplaçant l'hydrogène des deux alcools propyliques par du méthyle, on obtient 4 alcools butyliques.
Alcools primaires —

A 1°) Alcool butylique normal. Propylcarbinol
$[CH_3(CH_2)_2.CH_2.OH]$
2°) Alcool isobutylique
$[(CH_3)_2.CH.CH_2.OH]$

B 3°) Alcool secondaires) Méthyléthylcarbinol
$[CH_3\ CH(OH).CH_2.CH_3]$

C Alcool tertiaires. Triméthylcarbinol.
$[(CH_3)_3.C.OH.]$

Préparation de l'alcool butylique

Pour le préparer nous avons suivi le procédé indiqué par Würtz, en le modifiant plus ou moins. Nous avons distillé de l'alcool amylique but à plusieurs reprises entre 108° et 110°, le liquide a été fait bouillir 48 heures, avec de la potasse caustique, puis distillé sur du chlorure de Baryum et de la baryte caustique. Le procédé de l'iodure n'est pas commode, nous avons

fait comme pour l'alcool propylique, transformant en iodure, puis en acétate de baryte et saponifiant ensuite par les alcalis, desséchant et redistillant. L'alcool butylique que nous avons ainsi préparé brûle avec une flamme jaune-orange assez éclairante, mais qui nous semble l'être moins que l'alcool amylique, le même alcool butylique agité avec du chlorure de calcium cristallisé, nous semble se colorer légèrement en jaune et former une couche surnageante. Le chlorure de calcium, forme avec l'alcool butylique une combinaison qui cristallise en belles aiguilles, légèrement jaunes, aiguilles qui se décomposent par la distillation et fournissent de l'alcool butylique

Préparation de l'alcool butylique normal d'après Beilstein.

Nous distillons d'une façon analogue à la distillation de l'aniline 30gr. de butylchloral avec 80gr. de limaille de fer et près de 180 gr. d'acide acétique cristallisable.

On a soin de recohober à diverses reprises.

Il y a une réaction assez violente et distillation d'un

liquide à odeur très pénétrante, d'une couleur légèrement jaunâtre. Le résidu de la cornue forme une masse prise. La distillation à pour but, de recueillir une certaine quantité d'alcool butylique qui vient de se former. Seulement nous ne réussirons pas à l'obtenir pur, vu qu'il contient de l'alcool crotylique. Nous ne faisons donc que mention du fait.

Würtz. **Iodure de butyle.**

Bout à 120°, passe très facilement à la distillation avec les vapeurs d'eau,
Densité à 19° de 1,604.
En distillant une petite quantité de ce corps sur du nitrite d'argent, on obtient comme pour l'iodure de propyle, la fameuse coloration rouge, pourpre ou rose, selon les proportions.
Pour transformer une petite quantité d'iodure de butyle en alcool, nous nous sommes servi du formiate de plomb et avons décomposé le formiate de butyle par la potasse caustique.

Fin de la 1ère partie.

Deuxième partie.

Tartrates neutres de propyle et de butyle.

Würtz dans son Supplément au Dictionnaire de chimie donne la préparation suivante des éthers tartriques en général. On prépare les éthers en saturant de gaz chlorhydrique l'alcool anhydre contenant en solution de l'acide tartrique. Au bout de quelques temps on fait passer un courant d'air sec et on distille sous pression réduite l'alcool et l'eau formée ..
Puis on ajoute de l'alcool absolu et on répète la série des opérations précédentes une 2ème et 3ème fois. On distille enfin l'éther qui passe seul et dont on obtient ainsi 70% de la quantité théorique. Les éthers tartriques purs distillent, en général, sans décomposition et sont neutres. L'eau les décompose. — La littérature n'est guère riche en renseignements sur ces corps. Voici ce que j'ai pu trouver.

Ether méthylique.

$[CO_2\,CH_3(CH.OH)_2.CO_2\,CH_3]$

Liquide sirupeux comme la glycérine, se prenant à la longue en cristaux fusibles à 48°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et s'en séparant en beaux cristaux. Il bout à 280° sous 760 mm. ; à 163° sous 23 mm.,
Densité à 15° 1, 3703.

Ether éthylique.

$[CO_2\,C_2H_5\,(CH.OH)_2\,CO_2,C_2\,H_5]$

Liquide incolore, à propriétés semblables à celles du précédent. Bout à 280° sous 760 mm, à 162° sous 19 mm. Densité à 14° – 1, 2097,

Ether propylique.

$[CO_2\,C_3\,H_7\,(CH.OH)_2\,CO_2,C_3\,H_7]$

Liquide plus fluide ([illegible]) que le précédent; bout à 303° sous 760 mm; à 180° sous 23 mm.
Densité à 17° 1, 1302 ..

Ether isopropylique.

$[CO_2\,C_3\,H_7\,(CH.OH)^2,CO_2\,C_3\,H_7]$

Liquide qui bout à 275° sous 760 mm et à 165 sous 25 mm.

Ether isobutylique.

Fond à 68°, bout à 323-325° sous 760 mm.
à 192° sous 23 mm.
Les bulletins de la société chimique de Berlin parlent des tartrates neutres d'isopropyle et d'isobutyle. - Voici ce qu'ils en disent. (Tome XIII. 1880. 1. p. 1125 Anschütz et Pictet.
Procédé de préparation des éthers tartriques et glucotartriques)
Le tartrate éthylique (de l'acide tartrique ordinaire) est à-peu-près le seul corps appartenant à la série des éthers tartriques qui ait été décrit complètement. On indique qu'il se décompose à la distillation sous pression ordinaire, tandis que d'après Landolt. (Ann. Chem. Pharm. 189, 324) l'on peut opérer la purification par la distillation dans le vide. D'après les essais d'Anschütz et de Pictet, il paraît que, sous pression ordinaire, les éthers purs peuvent distiller sans décomposition, notable du moins, tandis que sous pression amoindrie, on peut les distiller à l'état de pureté absolue. La principale difficulté de la préparation des tartrates neutres consiste en ce que ces corps ont la propriété d'être partiellement

décomposés par leur contact avec l'eau, chose qui rend assez difficile d'obtenir, d'après les méthodes ordinaires, des éthers neutres complètement privés d'acides – On peut il est vrai éviter cette difficulté à l'aide des sels d'argent et l'on peut obtenir le tartrate éthylique par le tartrate d'argent et l'iodure d'éthyle.

(T.A ~~Ce qui est en contradiction avec divers de mes essais, mais je m'avoue vaincu, et m'avoir pas convenablement opéré~~) – On a pu toutefois éviter d'une autre façon l'emploie si dispendieux des sels d'argent.

On verse sur l'acide pulvérisé un poids égal de l'alcool en question et on y fait passer jusqu'à pleine saturation, en ayant soin de refroidir, du gaz chlorhydrique.

Au bout de 24 h. de contact, on décante s'il y a lieu, c'est-à-dire si tout l'acide devait ne pas s'être dissout, et on y fait passer un courant d'air sec. Puis l'on chauffe au bain-marie, en ayant soin de diminuer la pression, et l'on sépare ainsi complètement de l'alcool et de l'acide chlorhydrique aqueux.

Par contre on ne peut pas à l'aide de l'eau

séparer l'éther des acides, ainsi que Conen l'a fait pour le citrate triéthylique. — Il faut alors ajouter de nouveau une quantité d'alcool égale à celle que l'on vient d'employer, on y fait de nouveau passer du gaz acide chlorhydrique, on laisse 24 heures en contact, puis l'on dessèche et distille dans le vide. — Quant au résidu de la distillation, on peut le traiter de nouveau à l'alcool et y faire passer de l'acide chlorhydrique pour obtenir une nouvelle quantité d'éther. On obtient 70 % de la quantité théorique d'éthers privés d'acides libres et ayant un point d'ébullition constant.

En fait d'éthers tartriques on a préparé jusqu'ici d'une façon analogue, les combinaisons de méthyle, d'éthyle et d'alcool propylique normal. Tous ces corps peuvent être distillés sans décomposition, sont sans réaction sur le tournesol, mais dès qu'ils sont mis en contact avec l'eau, ils lui communiquent une réaction acide.

Tartrate neutre de méthyle.

$C_2H_2(OH)_2(CO_2CH_3)_2$

S'obtient d'abord par distillation dans l'air

raréfié comme liquide très réfringent, inodore, puis prend au bout de bien des semaines la forme solide, ~~se~~ convertissant en une masse cristalline blanche qui fond à 48°. Comme liquide il a la consistance de la glycérine, sa saveur est douce.
L'éther solide est facilement soluble dans l'alcool, le chloroforme et le benzol d'où il se sépare en beaux cristaux.

Tartrate neutre d'éthyle.

$$[C_2H_2(OH)_2 . (C_2O_2 . C_2H_5)_2]$$

Forme un liquide incolore ne cristallisant pas à la longue.

Tartrate neutre d'alcool propylique normal.

$$[(C_2H_2)(OH)_2(CO_2.CH_2.CH_2CH_3)_2]$$

Liquide incolore, plus fluide (?) que le tartrate éthylique.

Suivent quelques renseignements sur les poids spécifiques et les points d'ébullition de ces corps.

Tartrate de méthyle (liquide) Poids spéci. à 15° – 1,3403
" d'éthyle — " " 14° – 1,2097
" de propyle (normal) " " 17° – 1,1312

Je ne donne pas les points d'ébullition, attendu qu'ils ne se rapportent qu'à l'air plus ou moins raréfié.

Puis ainsi que nous le disions, les bulletins de la Société chimique de Berlin parlent aussi des tartrates isopropylique et isobutylique. (Recherches sur les éthers de l'acide tartrique droit par Amé Pictet (Archives des sciences phys. et nat. [III]. VII. 82-97.)

Bulletins de la Société chimiq. de Berlin. Tome XV.Q. 1882. p 2242-43). L'acide tartrique droit peut fournir, en qualité d'acide bibasique et d'alcool biatomique 3 sortes d'éthers symétriques. – R. Anschütz avait publié avec Amé Pictet, la note dont nous venons de donner la traduction. –

En fait de nouveau, Amé Pictet parle du

Tartrate neutre d'isopropyle.

Liquide du pds. spéci. 1,1300 à 20°; point d'ébullition à 275°

Tartrate neutre d'isobutyle.

Point de fusion à 68° et point d'ébullition entre 323 et 325. –

Suivent d'autres renseignements sur les

acétyltartrates, renseignements qui toutefois n'entrent pas dans le cadre de notre travail.

Tartrate neutre d'Éthyle.

Ce corps est le plus connu des divers éthers tartriques, aussi en profiterons-nous pour nous servir de ses indications dans les recherches des éthers analogues de propyle et de butyle.
On l'obtient en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une solution d'acide tartrique dans l'alcool, neutralisant au bout de quelques temps le liquide acide par du carbonate de sodium et épuisant la masse à plusieurs reprises par de l'éther; celui-ci dissout le tartrate éthylique et le laisse après distillation.
Liquide sirupeux. Il possède une odeur éthérée et est bien plus fluide que le tartrate neutre de butyle. – Chauffé dans une capsule, le tartrate neutre d'éthyle commence à bouillir, dégage des vapeurs blanches à odeur empyreumatique, jaunit, puis devient jaune-brun en prenant une consistance très sirupeuse.
Un volume de tartrate neutre d'éthyle et 2 vol. de solution aqueuse de gaz ammoniaque

se mélangent parfaitement. La mixture est légèrement jaune.
Le tartrate d'éthyle ainsi que le liquide obtenu par sa distillation sur le baryte ne se modifient pas par l'acide perchlorique.
Traitant à l'alcool la masse gélatineuse - blanchâtre produite par l'action de l'amalgame de sodium à 5 % sur une solution de tartrate d'éthyle dans la benzine ; il reste un résidu de croûtes blanches. Quant à cette solution alcoolique elle fournit par l'évaporation au bain-marie un résidu gris-jaunâtre.
En triturant 30 gr. d'hydrate de baryte, introduisant dans un appareil se composant d'une cornue, d'une allonge et d'un récipient et plaçant au bain de sable, puis y versant 30 gr. de tartrate neutre d'éthyle et chauffant, il distille d'abord un liquide incolore, assez fluide. On arrête sitôt que la masse à l'intérieur du creuset commence à prendre une teinte grise.
Le liquide distillé a modifié son odeur, en en prenant une se rapprochant de celle de l'éther acétique ; il se mélange à l'eau, de même

que le tartrate d'éthyle pur. L'acide sulfurique concentré, le brunit, puis le noircit.
Continuant la distillation, on obtient un liquide jaune-brun, à odeur très forte, se rapprochant encore plus de l'éther acétique que le liquide incolore qui a précédé, mais rappelant aussi l'odeur du butyrate d'éthyle. - Le résidu de la cornue est gris-brun.
Nous faisons agir se l'amalgame de sodium
A) sur du tartrate d'éthyle pur
B) sur du tartrate d'éthyle incolore, distillé sur de la baryte hydratée. 1re portion incolore
C) sur du tartrate d'éthyle jaune-brun, distillé sur de la baryte hydratée. 2ème portion jaune-brun
Nous ajoutons quantité triple de benzine. Au bout de 24 h. il n'y a que le tartrate d'éthyle pur qui se soit transformé en gelée blanchâtre; dans les 3 mixtures toutefois le mercure s'est fluidifié, toutefois pour les 2 autres il s'est entouré d'une couche aqueuse qui empêche l'action de la solution de benzine sur l'amalgame. Au bout de 48h. nous ajoutons quantité égale d'amalgame de sodium pour continuer l'action et nous trouvons au bout d'une semaine que le

tartrate d'éthyle pur seul a formé une gelée, tandis que les tartrates d'éthyle, distillés sur la baryte, incolore et colorée, n'ont formé qu'une mince couche résineuse, de couleur brune. — Il en est de même en prenant des tartrates de propyle et de butyle.

Distillant du tartrate neutre d'éthyle sur du nitrite de plomb et traitant le liquide obtenu au nitrite de potasse, à la potasse caustique et à l'acide sulfurique dilué, il y a formation d'une substance d'un brun-rouge presque pourpre.

Ether propylique.

Pour le préparer on chauffe au bain de sable pendant 24 heures 60gr. d'acide tartrique et 60gr. d'alcool propylique pur. Il y a solution complète, puis on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique, un courant d'air sec et l'on distille avec précaution.

Pour faire les tartrates de propyle et de butyle, voilà la marche que je voulais suivre.

Faire les iodures alcooliques et les transformer en tartrates par les tartrates d'argent et de plomb.

Mrs Anschütz et Pictet ont réussi, quant à nous, nous n'y sommes pas parvenu, n'ayant pas opéré convenablement. Nous avons essayé de substituer à l'emploi du gaz acide chlorhydrique celui de la baryte caustique, mais nous croyons qu'il y a alors non seulement enlèvement d'eau, mais décomposition. Nous avons essayé de même l'emploi du chlorure de calcium desséché. Digérant du chlorure de calcium desséché avec une solution sirupeuse d'acide tartrique dans l'alcool propylique, on obtient une mixture extrêmement sirupeuse à chaud et qui forme à froid une gelée incolore, légèrement jaunâtre.

Essayant de distiller au bain de sable, on n'en retire toutefois que peu d'un liquide alcoolique, surtout que le boursouflement considérable qui se produit à l'intérieur de la cornue force d'arrêter.

Essayant de traiter le résidu par du chloroforme ou de l'éther, on n'obtient pas de tartrate neutre. On suppose que si réellement il s'est formé un tartrate neutre, ce tartrate à son tour formera une combinaison chimique avec

le chlorure de calcium, chose qui pourrait expliquer l'intensité des dissolvants, tels que l'éther. La substance gélatineuse toutefois qui ne se dissout ni dans l'éther, ni dans le chloroforme, se dissout presque complètement dans l'eau et ne sépare que peu de goutelettes huileuses. Nous croyons qu'il n'y aurait guère moyen que par la distillation dans l'air raréfié de séparer le tartrate neutre du chlorure de calcium. — Pour ne pas perdre le produit on dilue d'eau, sature par du carbonate de baryte et fait cristalliser. Ce dépôt est un propyltartrate chargé d'un peu de chlorure de calcium. Pour l'en séparer on le recueille, le lave rapidement à un peu d'eau, le dessèche aussi bien que se peut au bain-marie, puis le lave à l'alcool qui dissout le chlorure de calcium et ne dissout que peu de propyltartrate de baryte.
C'est ainsi qu'au lieu d'obtenir du tartrate neutre de propyle, nous avons obtenu du propyltartrate de baryte.

Préparation du tartrate neutre de Butyle.

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution concentrée d'acide tartrique dans l'alcool butylique; solution préparée par digestion au bain-marie.
Or donc ayant ainsi monté l'appareil, ayant provoqué le dégagement d'acide chlorhydrique, on constate que la solution d'acide tartrique est très sirupeuse et légèrement jaune. Dans le Récipient A se condense $\frac{1}{3}$ du liquide de la cornue, incolore à odeur butylique, ne formant pas de vapeurs par l'ammoniaque, mais rougissant le tournesol et produisant un précipité blanc caillebotté avec le nitrite d'argent. Ensuite on prend la solution du tartrate neutre de butyle et l'on l'agite avec une solution de carbonate de soude. Il se produit évidemment un dégagement de gaz. Alors on agite cette mixture avec de l'éther et on laisse reposer pendant quelques jours. Puis on décante l'éther ou bien même on le sépare du liquide aqueux par un entonnoir à robinet. Ensuite on évapore la solution éthérée sur de l'eau chaude.

Il reste un liquide sirupeux à couleur très légèrement jaunâtre.
Au commencement, tant qu'il contient encore un peu d'éther sulfurique, il surnage l'eau, mais sitôt que tout l'éther s'est volatilisé, il plonge au fond de l'eau. L'éther, préparé d'après ce procédé, ne se mélange pas par l'agitation avec l'eau, il forme une émulsion blanchâtre qui se clarifie par un peu d'ammoniaque sans s'y dissoudre cette fois. — Il est par contre facilement soluble dans l'alcool éthylique, l'éther sulfurique, la benzine, le chloroforme, toutefois la solution dans ce dernier liquide est opalescente.
Le tartrate neutre de butyle chauffé avec de l'acide sulfurique concentré devient jaune, puis jaune-brun, puis enfin brun-rougeâtre. Le liquide recueilli dans le récipient A, traité au carbonate de soude, puis à l'éther sulfurique fournit par l'évaporation un liquide sirupeux qui présente les réactions du liquide de la cornue. Donc le tartrate est bien volatil.
N'ayant pas d'amalgame de sodium à notre disposition, nous prenons du sodium pur que nous projetons sur du tartrate neutre de butyle.

Au bout de près de deux heures la mixture est devenue très gélatineuse, presque solide, on y ajoute de la benzine. La réaction continue lentement et au bout de quelque temps la masse s'est solidifiée. J'y ajoute encore de la benzine, jusqu'à 10 fois la quantité de tartrate, le mélange se solidifie toujours; chauffé même, avec précaution évidemment, il ne se fluidifie pas.

Traitant à un multiple d'eau et chauffant, il y a formation de deux couches liquides. Il s'est probablement formé de l'éther disodé; mais en opérant avec de l'amalgame de sodium, en quantité modérée, il pourrait bien se former du butyltartrate de soude. La substance gélatineuse colore la flamme en jaune-orange intense, noircit et abandonne un résidu blanc qui dissout dans l'eau colore le papier rouge de tournesol en bleu intense.

Le tartrate de butyle jaunit par l'acide nitrique

Tartrates neutres d'isopropyle et d'isobutyle.

Nous n'avons pas expérimenté ces corps qui sont ~~traités~~ décrits du reste dans les bulletins de la Société chimique de Berlin

Troisième partie

Acides propyl. et butyltartriques, Propyltartrates et Butyltartrates.

Avant d'aborder les dérivés de propyle et de butyle, je vais commencer à donner quelques renseignements sur les combinaisons analogues.

Méthyltartrate de Baryte.

Pour le préparer, nous chauffons au bain-marie de l'alcool méthylique (préparé par la décomposition de son oxalate) avec de l'acide tartrique. Au bout de quelques temps nous étendons d'eau, puis chauffons légèrement avec du carbonate de baryte. Puis nous filtrons dans un cristallisoir et recueillons les dépôts qui s'y forment au bout de quelques temps.

Acide éthyltartrique.

Cet acide s'obtient à l'état sirupeux par l'ébullition prolongée de l'alcool vinique avec de l'acide tartrique.

On abandonne ce sirop à lui-même et peu-à-peu il se prend en une masse cristalline, blanche. Sa solution aqueuse saturée par du carbonate de baryte forme de l'éthyltartrate de baryte qui se présente en masses cristallines de quelques millimètres d'épaisseur. En chauffant légèrement de l'acide éthyltartrique cristallisé avec du protoxyde de manganèse et de l'eau, il y a une réaction très énergique, violent dégagement de gaz et par filtration on obtient un liquide d'un brun-rose pâle, devenant brun si l'ébullition a été prolongée. L'action se continue même à froid. Le liquide brun que l'on obtient n'est précipité ni par la potasse caustique, ni par l'ammoniaque, fait qui nous prouve que les éthyltartrates empêchent comme l'acide tartrique la précipitation de certains métaux. Le carbonate de soude y produit un précipité gris-blanc, légèrement rose ainsi qu'un dégagement d'acide carbonique, le sulfure d'ammonium le noircit, le ferrocyanure de potassium y produit un précipité verdâtre, le bisulfite de sodium y provoque un précipité blanc ainsi qu'un dégagement de gaz, le ferricyanure de potassium un précipité

d'un brun-sâle, en somme on obtient toutes les réactions des métaux, du manganèse en particulier. — Le liquide brun-rose se décolore par l'ébullition avec l'iodate de potassium.

Propyltartrates et Butyltartrates.

Avant de parler des sels nous allons d'abord traiter leurs acides.

Acide propyltartrique.

Je vais donner deux préparations, toutefois je n'ai obtenu le corps qu'en solution aqueuse concentrée. L'acide se forme dans l'action de l'alcool sur l'acide tartrique. Parties égales de ces deux substances sont chauffées vers 65° pendant 6h, le produit est étendu d'eau et le liquide saturé de carbonate de baryum (+). Après filtration on le concentre vers 45°; la solution est filtrée une deuxième fois, ceci pour séparer du tartrate qui s'est d'abord formé et abandonné à l'évaporation lente. Il se dépose des cristaux de propyltartrate.

---

de baryum; ce sel, se dissout dans l'eau et décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique, fournit une solution d'acide propyltartrique.
Mais cette solution contient toujours un petit excès d'acide sulfurique. J'ai suivi 2 procédés pour l'en séparer, d'abord, en traitant le liquide par un tout petit peu de carbonate de baryte qui enlèvera l'acide sulfurique avant de saturer l'acide propyltartrique. L'autre consiste à agiter le liquide aqueux avec de l'éther qui dissout l'acide organique et l'abandonne par volatilisation en solution sirupeuse.
Il faut ajouter de l'acide sulfurique dilué aussi longtemps qu'il se produit un nouveau précipité blanc. Il est évident que l'on doit pouvoir varier la préparation de l'acide, mais elle repose toujours sur le principe.
Formation d'un sel de baryum ou de calcium que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

Acide butyltartrique

La préparation s'effectue comme celle de l'acide propyltartrique, il n'y a qu'à remplacer l'alcool propylique par de l'alcool butylique.
Jusqu'ici nous n'avons obtenu qu'une solution de ce corps. Nous avons été à même de constater que les acides propyltartrique et butyltartrique ne sont pas volatils.
Au moyen de l'éther sulfurique j'ai obtenu l'acide sous consistance sirupeuse; l'amalgame de sodium mis en contact avec la solution de ce corps dans la benzine se fluidifie.
J'ai entrepris la préparation d'une combinaison de ce corps avec la quinoléine, toutefois la composition du corps obtenu n'est pas précise. -
Traitons maintenant les sels de ces 2 acides, mais notons d'abord que les propriétés des propyltartrates sont presque toutes semblables à celles des butyltartrates.
Remplaçant lors de la préparation du propyltartrate de Baryte le carbonate de baryum par du carbonate de chaux, l'on obtient de même

un sel, le propyltartrate de chaux, qui à l'état humide forme une masse cristalline. A l'air il se transforme en une poudre friable. - Touchant la solubilité des sels de baryum et de calcium, voici quelques renseignements. On peut, vu leur petite solubilité dans l'alcool à 90° les séparer d'autres sels, solubles dans ce liquide. Chauffant du propyltartrate de baryte avec de l'alcool à 90° et filtrant, on obtient un liquide dont on prélève une quantité et que l'on traite à l'acide sulfurique dilué.

L'acide ne précipite que légèrement.

Evaporant la solution alcoolique à siccité on obtient de jolis petits cristaux blancs, solubles dans l'eau, présentant toutes les réactions des propyltartrates, réactions que je décrivais plus bas.

Remplaçant l'alcool à 90° par de l'alcool absolu, on obtient un liquide qui ne précipite pas par l'acide sulfurique, donc le sel n'y est pas soluble.

Prenant un mélange à parties égales d'alcool

et d'eau et chauffant avec du propyltartrate de baryum on obtient par filtration un liquide qui contient du sel en solution, ce que l'on remarque par diverses réactions. En somme on trouve que l'alcool entrave la solubilité du sel. — Toutefois les solutions aqueuses ne se troublent plus par l'alcool. Le propyltartrate de baryte forme de petits cristaux blancs, plus ou moins mamelonnés. Traité en petite quantité dans un tube à essai, avec de l'acide sulfurique concentré, puis chauffé, il y a coloration jaune, puis jaune-brun, finalement d'un brun-noir. Le butyltartrate de baryte se comporte de même. Viennent maintenant une série de propriétés absolument communes aux deux classes de corps. Les propyl. et les butyltartrates décrivent certains mouv^ts giratoires en les projetant sur de l'eau bouillante, voir même sur de l'eau au-dessus de 40°. C'est occasionné peut-être par un commencement de dissociation. En chauffant un mélange de solutions de nitrate d'argent et de propyltartrate

ou de butyltartrate de Baryum, il y a rapidement formation d'un liquide gris, puis noir qui dépose en outre aux parois un miroir d'argent métallique.
Les solutions des propylt. et des butyltartrates de baryum et de calcium sont précipitées en blanc par la soude et la potasse, caustiques et carbonatés; non par l'ammoniaque, mais par le carbonate d'ammoniaque.
Le bichromate de potasse, les phosphate et arseniate de soude y forment des précipités.

Isopropyltartrate de Baryum.

On opère pour cette préparation comme pour celle du propyltartrate, mais en prenant de l'alcool isopropylique.
L'aspect du sel est le même que celui des sels analogues de propyle et de butyle. Toutefois vu l'origine, l'odeur est peut-être légèrement modifiée.
On obtient l'isopropyltartrate de chaux, soit par double décomposition, soit encore

en remplaçant le carbonate de Baryum par du carbonate de calcium.

Butyltartrates

Chauffant du butyltartrate de Baryum avec de l'alcool à 90° et filtrant, on obtient un liquide qui contient du sel, mais non en grande quantité. Evaporant on obtient un résidu blanc, légèrement opaque.
Le butyltartrate de baryum cristallise au bout de quelques jours en faisceaux de cristaux que nous avons vu atteindre jusqu'à 4 millimètres.
Chauffant du butyltartrate de baryum avec un peu de bichromate de potassium, il y a tendance à former une coloration brune, ce qui indique une réduction. — Une solution de nitrite de potassium ne provoque pas de réaction particulière avec les propyl et les butyltartrates de Baryum ou de Calcium; si le nitrite est alcalin et ceci fortement, il n'y a que formation d'un louche blanc.

Les solutions de propyl. et des butyltartrates de baryum et de calcium sont précipitées par les corps suivants.

Sulfate de cuivre — précipité bleu-clair
Protochlorure d'étain " — " — — blanc
Sulfate de magnésie — — — — —
Acétate de plomb — — ——————
Sulfate de Nickel — — — — — bleu-verdâtre

Le chlorure de calcium, le bichlorure de mercure, le nitrate de cobalt et le chlorure de zinc n'y occasionnent pas de précipités immédiats. —

Faisant dissoudre dans une solution de sulfocyanure de potassium soit de l'amyltartrate de baryum, soit du butyltartrate, soit encore du propyltartrate, et, y ajoutant de l'acide chlorhydrique pur, il y a légère coloration rose. En y ajoutant ensuite une solution de nitrite de potassium, il y a dégagement de vapeurs brunes et formation d'un précipité jaune d'or.

Traitant un mélange de sulfocyanure de potassium et de nitrite de potassium

à l'acide chlorhydrique sans les amyl., butyltartrates, etc, il n'y a que dégagement de vapeurs brunes et formation d'un liquide brun-rouge. Le précipité jaune d'or décolore le permanganate de potassium, devient pourpre par le perchlorure de fer.

Les propyl. et les butyltartrates de calcium et de baryum chauffés avec une solution d'iodate de potassium ne la colorent pas; par l'acide chlorhydrique on obtient une coloration brune qui se développe aussi sous les butyltartrates; ~~[illegible]~~. Il me semble en outre que les propyl. et butyltartrates desséchés au bain-marie n'occasionnent plus de mouvements giratoires sur l'eau chaude.

Les propyl. et butyltartrates chauffés avec une solution de permanganate de potassium forment d'abord un liquide rose-trouble, puis brun-rose, puis gris-brun et qui se décolore finalement. Les mêmes sels chauffés avec du chlorure de platine provoquent une coloration brune, puis d'un brun-noir, chauffés avec

le chlorure d'or coloration violette, puis noire-violette.
Réduction d'or métallique.
Les propyl et les butyltartrates chauffés à l'ébullition avec un mélange de ferricyanure de potassium et de perchlorure de fer provoquent une coloration d'un bleu-foncé. Signe de réduction.
D'après divers essais que nous avons faits, le propyltartrate de baryum nous paraît plus soluble que le butyltartrate, l'amyltartrate nous paraît moins soluble que le propyltartrate, mais plus soluble que le butyltartrate. En chauffant fortement une solution de propyl. ou de butyltartrate, il y a séparation de goutelettes huileuses. ce qui prouve une décomposition. Les propyl et les butyltartrates humides, nous semblent gras au toucher. J'ai préparé les sels de strontium, les propyltartrates et butyltartrates. Ils possèdent les propriétés générales. Pour les préparer nous nous sommes servi de carbonate de strontium.
Chauffant du propyl. ou du butyltartrate de baryum dans un creuset de platine

jusqu'à ce que la masse ne brûle plus avec une flamme orange, mais de façon à ne pas prolonger la calcination, nous obtenons un résidu noir. 0.500 gr. de propyltartrate de baryum nous fournissent dans ces conditions 0,200 de résidu noir, le butyltartrate 0,185. Toutefois ces chiffres ne signifient pas lourd vu que nous ne connaissons pas la quantité exacte d'eau qui y entrait dans les sels.

Traitant ensuite les deux résidus noirs séparément à l'acide sulfurique concentré et calcinant, on obtient un résidu blanc de sulfate de baryte.

Traitant 0,500 gr. de butyltartrate de baryte, calciné à blanc dans un creuset, à l'acide chlorhydrique, filtrant et précipitant le chlorure de baryum formé par de l'acide sulfurique, puis calcinant de nouveau, on obtient 0,180 gr. de sulfate de baryte.

Voici les résultats de calcinations opérées directement avec l'acide sulfurique:

0,500 gr. éthyltartrate de baryum — 0,24 de sulfate de baryte, ce qui équivaut à 0,159584 = 0,16 de baryte anhydre.

0,500 gr. propyltartrate de baryum — —
0,22 de sulfate de baryte, ce qui équivaut à
0,133452 = 0,13 de baryte anhydre.
0,500 gr. butyltartrate de baryum —
0,166 de sulfate de baryte, ce qui équivaut
à 0,10899 = 0,109 de baryte anhydre.
Chauffant au bain-marie 0,50 gr. de
butyltartrate de baryum, desséchés à l'air
libre, on a constaté qu'il ne pèsent plus que
0,450 gr. il y a donc eu 5% d'eau par la
désiccation.
Le butyltartrate de potassium forme une
masse cristalline, transparente, légèrement
jaunâtre par suite d'impuretés. On prépare
ce sel en prenant 1 gr. de carbonate de
potassium, 1 gr. de butyltartrate de
baryum en solution dans Q.S. d'eau.
Il se forme un précipité blanc que l'on
sépare par filtration. On traite à l'alcool,
on filtre de nouveau et on évapore au bain-
marie pour recueillir des cristaux de
butyltartrate de potassium. —
J'essaie de recueillir du butyltartrate de
cuivre en traitant une solution de

butyltartrate de baryum par une solution de sulfate de cuivre.
Toutefois le précipité bleu que j'obtiens, devient blanc par les lavages et ne présente aucune des réactions du cuivre. —
En distillant dans une cornue près de 1gr. de butyltartrate de chaux, il se développe une odeur empyreumatique, non trop désagréable, il se rassemble des goutelettes brunes et le résidu de la cornue est d'un brun-noir. Il y a en outre formation d'un peu de liquide aqueux. Les goutelettes brunes ne se dissolvent pas dans l'eau à laquelle elles ne communiquent ~~nulles~~ aucunes propriétés sur le papier bleu de tournesol. Suspendues dans l'eau et chauffées avec une solution de nitrate d'argent elles forment un liquide d'un jaune-brun, en chauffant il y a décoloration et production d'argent métallique. Les mêmes goutelettes chauffées avec une mixture bleue de sulfate de cuivre et de potasse caustique en excès, la ‡ précipitent en gris-brun sâle. L'alcool et l'éther dissolvent la substance en formant des solutions ‡ d'un jaune-brunâtre et

l'abandonnent par l'évaporation sous la forme d'une masse résineuse.
Nous avons indiqué plus haut, brièvement toutefois, la préparation du butyltartrate de chaux. Voici encore quelques mots à ce sujet.
Faisant dissoudre du butyltartrate de baryte dans de l'eau chaude et traitant à l'acide sulfurique dilué, on obtient une solution d'acide butyltartrique.
Cette solution est saturée entre 40° et 50° par du carbonate de calcium, puis filtrée dans un cristallisoir. Il se dépose au bout de quelques heures de petits cristaux de butyltartrate de chaux. Pour perdre aussi peu de produit que possible, je concentre le liquide pour le forcer à déposer de nouveaux cristaux. Les cristaux forment de petites aiguilles qui s'agglomèrent par la dessiccation à l'air sec. Essayant de préparer du butyltartrate de calcium en solution, en traitant une solution d'acide butyltartrique par de la chaux vive, la réaction est trop énergique et il y a décomposition, donc non formation de butyltartrate de chaux. Il faut prendre le carbonate.

Il en est de même de l'acide propyltartrique, de même encore en remplaçant la chaux caustique par de la baryte caustique.
Les propyl et les butyltartrates de baryum traités au bisulfite de sodium, puis à l'acide acétique ne provoquent pas de réaction. -
Il faut prendre garde en desséchant des propyl. et butyltartrates au bain-marie de ne pas les y laisser trop longtemps, mais de les en enlever dès qu'ils ne seront plus humides. Autrement il y aurait décomposition, on obtiendrait un résidu spongieux de couleur jaune-brunâtre. Chauffant du butyltartrate de baryum cristallisé dans une solution de vanadate d'ammoniaque, puis y ajoutant de l'acide sulfurique dilué il y a un précipité blanc et formation d'acide butyltartrique. Chauffant à l'ébullition on aperçoit une teinte bleue-verdâtre.
Distillation du butyltartrate de baryum avec de l'acide nitrique. On distille dans une petite cornue de l'acide nitrique sur du butyltartrate de baryum.
La cornue est munie d'un tube à

dégagement passant à travers de l'eau de chaux, puis de l'eau distillée.

L'eau distillée se charge de vapeurs nitreuses ainsi que le montre foule de réactions. Quant au résidu de la cornue il forme une masse spongieuse, très légère, de couleur grise. (La masse est bien plus spongieuse que sans acide nitrique) L'acide chlorhydrique provoque un léger dégagement de gaz; l'éther et l'alcool éthylique ne s'en colorent que légèrement. Par contre traitant à l'eau, filtrant et additionnant d'une solution de chlorure de calcium, on obtient un trouble blanc assez prononcé, ne disparaissant pas par l'acide acétique; présence d'acide oxalique. L'eau de chaux des 1er flacon s'est troublée très fortement ce qui m'indique la présence de l'acide carbonique, elle possède en outre une odeur d'acétate de butyle, odeur qui se développe davantage en chauffant.

En conséquense il y a eu formation d'acide oxalique, d'acide carbonique et d'acétate butylique.

Pour terminer nous dirons que nous avons

soumis à la dialyse les acides propyl. et butyltartriques, les propyltartrates et les butyltartrates. Tous ces corps traversent la membrane ainsi qu'il est facile de s'en assurer par les diverses réactions. —

Fin de la troisième partie

Recherches faite au laboratoire de chimie de Mr Jacquemin. à l'Ecole de Nancy.

Belles réactions au vanadate d'ammoniaque.

En traitant un mélange incolore de solutions de vanadate d'ammoniaque et de nitrite de potasse par de l'acide sulfurique concentré, j'obtiens un dégagement de gaz avec une coloration jaune, puis jaune verdâtre et d'un beau vert. Ceci dans l'espace d'à peine deux minutes. Ensuite, la couleur passe au bleu-sale, et, finalement à un beau bleu.

Cette réaction me décida à entreprendre une série de recherches dont voici les résultats les plus importants. En prenant beaucoup de vanadate d'ammoniaque, un peu de nitrite de potasse, le mélange est trouble, mais ne possède nulle teinte. Trouble, parce que le vanadate n'est que suspendu et non dissout. En y ajoutant de l'acide chlorhydrique, la mixture devient brun rouge ou plutôt d'un brun foncé. Puis la coloration devient

jaune verdâtre, verte, le tout dans l'espace d'à peine trois minutes. En outre, je constate, au fond du vase où j'opère, un dépôt de poudre noire

— .. Au bout de dix minutes, la mixture est d'un bleu superbe.

En faisant la réaction analogue avec l'acide nitrique, j'obtiens des colorations identiques; toutefois, sans dépôt de poudre noire.

En prenant une très grande quantité de vanadate d'ammoniaque, puis du nitrite de potasse, délayé dans une quantité suffisante d'eau, et de l'acide sulfurique concentré, j'obtiens au bout de dix minutes, une coloration d'un vert foncé, devenant peu à peu bleu. Dans ces conditions, il se forma, à la surface et au fond du liquide, un épais dépôt noir.

En ajoutant à une mixture de vanadate d'ammoniaque du nitrite de potasse et d'eau une solution d'acide oxalique, j'obtiens une coloration d'un jaune foncé, puis d'un vert et même d'un bleu au bout de près d'un quart d'heure.

Ayant pris plus de vanate d'ammoniaque que de nitrite de potasse et ayant délayé dans de l'eau, une solution aqueuse de molybdate

d'ammoniaque, il est provoqué une coloration jaune. L'addition d'acide sulfurique concentré occasionne ensuite une coloration brune passant successivement du vert au bleu. En opérant l'addition avec une certaine lenteur, le fond est bleu, la couche supérieure jaune, la couche moyenne verte. Par agitation, le tout devient vert, puis bleu.

Une mixture de beaucoup de vanadate, de nitrite et d'eau prend une superbe couleur rouge par l'influence d'une solution d'acide tartrique.

En traitant ensuite à l'acide sulfurique concentré, la coloration passe successivement au jaune, au vert, au bleu-vert.

Il est à remarquer, en outre, qu'en remplaçant le nitrite de potasse par le molybdate d'ammoniaque, on obtient la même réaction.

De même, on remarque que le vanadate d'ammoniaque, délayé dans une solution d'acide tartrique pur, provoque une superbe coloration rouge.

Le mélange précédent de vanadate et de nitrite, traité non à l'acide tartrique,

mais à l'acide acétique, prend une coloration non rouge sang, mais d'un jaune brun.

Je recommence les essais en prenant une solution de vanadate d'ammoniaque préparée à chaud. J'ajoute à une solution aqueuse de 50 gr de nitrite dans 50 gr. d'eau, 25 gr d'une solution de 1 gr. de vanate d'ammoniaque dans 100 gr. d'eau distillée, puis de 10 à 15 gr. d'acide sulfurique concentré. La coloration de la mixture, qui, avant l'addition de l'acide sulfurique, n'était que d'un jaune très pâle, devint d'un jaune foncé, puis successivement d'un jaune vert, d'un vert et d'un beau bleu.

J'ai répété à bien des reprises ces réactions, en prenant une solution de 1 gr ½ à 2 gr. de nitrite et de 2 gr. à 2 g ½ de vanadate dans 25 gr. d'eau. Toujours, j'ai obtenu les mêmes résultats. Puis je me suis mis à rechercher les limites de sensibilité de la réaction.

D'abord j'ai constaté qu'une solution de 0,05 gr. de vanadate d'ammoniaque dans 250 c.c. d'eau tiède ne se modifie pas par les solutions d'acide oxalique, d'acide acétique

d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique.
Je prépare une solution de 0,05 centig de vanadate d'ammoniaque dans 10 c.c. d'eau tiède et je complète à 250 de liquide. De même d'une solution de nitrite de potasse, 0,05 gr dans 250 c.c d'eau. Une mixture de 10 gr. de chacune de ces deux solutions, traitée à l'acide sulfurique concentré, ne provoque plus de coloration, la limite de sensibilité de la réaction ayant été dépassée. En prenant même 10 c.c. de l'une et 20 ou 30 de l'autre, et ceci aussi inversement, on n'obtient tout de même aucune coloration.
Voici à peu près les limites de sensibilité.
Un mélange de 10 c.c. d'une solution de vanadate d'ammoniaque à 1/200 et de 10 c.c. d'une solution de nitrite de potasse à 1/100, traitée à l'acide sulfurique concentré, devient successivement jaune, vert, bleu, mais les colorations ne sont évidemment pas très belles. Un mélange de 2 c.c des mêmes solutions, complété à 20 c.c. par de l'eau, traité à l'acide sulfurique concentré, provoque les mêmes colorations mais moins nettement, surtout au point de vue des transitions. En agitant, la coloration finale s'obtient plus

rapidement.
En prenant les mêmes quantités d'eau, mais mi-quantité de sels, la réaction est à peine perceptible. Pour obtenir une réaction notable avec de pareilles quantités, il faudrait opérer au moins sur 50 cc.
Comme conclusion, je puis admettre que la limite de sensibilité du réactif, avec 40 cc. d'eau, est à 1/2 centigr. de vanadate et à 2 centig. de nitrite (dissous à froid) Dans ces conditions il se produit encore, par l'acide sulfurique concentré, un léger dégagement de gaz et à la surface une coloration jaune faible. Puis, par l'agitation, le tout devient bleu, mais d'un bleu très pâle, à peine perceptible.
En prenant un centig. de vanadate et 4 cent. de nitrite, les colorations sont non brillantes, mais du moins assez nettes. Pour exprimer en chiffre la sensibilité, je dirai que celle du vanadate est de 1/8000 et celle du nitrite de 1/2000, ou même en abaissant de beaucoup, je dirai que celle du vanadate est de 1/5000 et celle du nitrite 1/1250.
Comme on le voit, la sensibilité est assez belle et pourrait servir à déceler des quantités de nitrites dans les nitrates du commerce.

Production du chlorure de cyanogène.

En traitant dans un appareil à dégagement de gaz une solution concentrée de chlorure de chaux par une solution chaude de cyanure de potassium, j'obtiens un gaz qui, d'après l'ensemble des propriétés de ses solutions aqueuses et alcalines, ne peut être que du chlorure de cyanogène. Toutes ses propriétés physiques y concordent. En outre, il s'est formé un peu de chlorure de cyanogène brun jaunâtre. Dans une prochaine note, je donnerais des détails sur ces opérations, extrêmement intéressantes. Suite. page 94.

Sur le sulfocyanure double de mercure et de cobalt

Cette combinaison forme de beaux petits cristaux aiguillés d'un bleu foncé. Voici comment j'ai eu l'occasion de la préparer.

En traitant une solution de sulfocyanure de potassium ~~par une solution de sulfocyanure de potassium~~ par une solution aqueuse de bichlorure de mercure, je n'aperçus pas de modification. Une solution de nitrate de cobalt ne produisit

ensuite qu'une coloration d'un carmin violet, sans le moindre trouble ou précipité. Alors, l'addition d'une petite quantité de nitrate d'argent en solution provoqua la formation d'un précipité blanc, devenant bleu au bout de quelques minutes.
Ce précipité bleu, cristallisé, dissout dans l'alcool, me fournit un liquide d'un bleu violet, déposant, par le repos, de petites aiguilles bleues, de deux à trois millimètres de longueur. La même solution exposée à l'air libre, devint rose. J'essayai d'obtenir la même combinaison avec trois quelconques des quatre corps que je viens de citer; ce fut en vain, chose qui me fit supposer avoir à faire à une combinaison de ces quatre corps.
Des essais ultérieurs toutefois m'ont démontré que l'action du nitrate d'argent n'est que physique, et que, sans sel d'argent, on peut obtenir le même corps bleu, même bien mieux cristallisé. Voici comment je m'explique l'effet du nitrate d'argent.
Ce sel forme, avec une partie du bichlorure

de mercure, un précipité blanc, caillebotté de chlorure d'argent, qui entraîne en même temps et assez rapidement la précipitation d'un sulfocyanate double de mercure et de cobalt. Et même à froid, mais en y mettant plus de temps, la réaction s'effectue sans l'intervention du nitrate d'argent; le précipité est même bien plus beau, attendu qu'il ne contient pas de chlorure d'argent.

Voici un certain nombre de réactions du corps bleu obtenu au moyen du nitrate d'argent. Chauffé dans une solution de nitrite de potasse avec un peu d'acide chlorhydrique, il forme un liquide d'un jaune foncé trouble et dégage des vapeurs brunes.

L'ammoniaque aqueuse le transforme en une mixture d'un jaune trouble, la potasse caustique liquide en une mixture d'un jaune ou brun verdâtre. A froid, l'acide nitrique ne provoque pas de modifications; mais une addition d'acide chlorhydrique occasionne une coloration d'un beau vert foncé, ainsi que des vapeurs

brunes. Puis, en ajoutant un excès de soude caustique liquide, il y a coloration brune, brune jaunâtre, puis rose. Chauffé avec du carbonate d'ammoniaque (en solution), coloration d'un gris verdâtre, avec une solution de bicarbonate de soude, mixture d'un gris rose; avec une solution de bicarbonate de potasse, idem. Le corps bleu traité à froid par une solution de protochlorure d'étain devient gris bleu, à chaud, gris foncé. Traité à chaud par une solution de bichlorure de platine, il forme un liquide brun jaunâtre, le corps bleu devient bleu verdâtre. (~~L'ébullition dans une solution d'acétate d'urane ne provoque rien de particulier.~~) Une mixture de chlorure de chaux et d'acide chlorhydrique transforme le bleu en gris sâle, le sulfure d'ammonium le noircit naturellement. Une solution de bisulfite de soude, tenant un peu de ce corps bleu en suspension, provoque une décoloration par l'acide chlorhydrique. Un mélange avec de la chaux du marbre, traité à l'eau, s'échauffe et change sa coloration bleue en un gris brun sale.

En faisant bouillir du sulfocyanate de potasse et du nitrate de cobalt dans une solution aqueuse de bichlorure de mercure, j'obtiens de même un corps d'un splendide bleu clair, corps que je recueille et que je lave sur un filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores.
Donc, à froid, la réaction s'effecturait aussi, mais elle serait plus lente ; toutefois, le produit serait plus beau. Une autre preuve de ce que le nitrate d'argent n'entre pas dans la composition du corps bleu, c'est que même de très petite quantité de ce corps occasionnent le précipité bleu.
Voici quelques propriétés du corps bleu obtenu sans le nitrate d'argent, ajouté à une solution alcaline d'acide pyrogallique, mixture d'un brun noir foncé; faisant bouillir dans une solution aqueuse d'acide pyrogallique, rien de particulier; mais une addition de bicarbonate de soude provoque d'abord un violent dégagement de gaz acide carbonique, puis une coloration d'un gris noir bleuâtre. Le sulfocyanure double est soluble à chaud, sans coloration, dans une solution d'acide oxalique. Il me paraît insoluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide

Si, à froid, il ne se produit pas de réaction immédiate, c'est parcequ'il faut à la combinaison un certain temps pour pouvoir s'effectuer. Chauffé dans une capsule, le corps devient noir et répand une odeur désagréable. L'ammoniaque aqueuse le transforme de même en une mixture jaune trouble. J'ai obtenu une très belle cristallisation de sulfocyanure double dans les conditions suivantes : j'ai fait dissoudre dans de l'eau du sulfocyanure d'ammonium et du nitrate de cobalt, j'ai obtenu une solution d'un carmin foncé que j'ai mélangé à une solution alcoolique de chlorure mercurique.
En laissant reposer, j'ai remarqué au bout de quelques minutes un petit dépôt d'aiguilles d'un bleu foncé. Ce dépôt devint de plus en plus abondant. Je le recueillis au bout de 12 heures, le lavais à l'eau puis à l'alcool et le fis sécher. De cette façon j'obtins un très beau produit. Sa solution dans l'acide chlorhydrique est d'un beau bleu ; un excès de soude caustique y produit un précipité gris blanchâtre.

La combinaison est insoluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.
La différence de couleur entre le sulfocyanate obtenu, par l'ébullition dans une mixture aqueuse et entre celui obtenu ~~entre le~~ par dépôt lent des solutions alcooliques, est très grande. Le premier est bleu clair, le second d'un bleu foncé.
J'ai obtenu dans des conditions analogues un sulfocyanate double de mercure et de nickel, combinaison cristallisée d'un bleu pâle.

Pipérine

Le chlorure d'antimoine chimiquement pur m'a servi à caractériser divers composés organiques. Voici entre autres, une réaction produite par la pipérine. Je prends un tube sec, y introduis quelques cristaux de chlorure d'antimoine que je fais fondre à une douce chaleur, puis j'y ajoute un peu de pipérine pure. Il se forme un liquide d'abord d'un brun rouge, puis d'un brun verdâtre. Par le refroidissement, j'obtiens une masse solide ressemblant assez bien au bleu de Prusse.

Amysulfate de baryte

Je fais bouillir 1 gr. d'amysulfate de baryte, beau sel cristallisant en grandes paillettes incolores, avec 2 à 3 gr. d'oxyde puce de plomb et de l'acide sulfurique dilué. Par filtration, j'obtiens un liquide d'un violet pourpre splendide, ressemblant à une solution diluée de permanganate de potasse. Un excès soit de soude, soit de potasse caustique, y forme un précipité gris blanchâtre avec décoloration. La mixture violette se trouble néanmoins par le refroidissement et sa coloration passe au rouge clair, puis au rouge vineux. Il y a même décoloration au bout d'une journée.

En faisant bouillir sans intervention d'acide sulfurique, le liquide filtré reste incolore. Ajoutant ensuite un peu d'acide acétique et d'oxyde puce en faisant de nouveau bouillir, on obtient un liquide jaune brun très pâle.

Il suffira par contre d'ajouter un peu d'acide sulfurique pour obtenir de nouveau la coloration violette.

Sur l'extrait d'orcanette.

J'ai préparé de l'extrait d'orcanette en traitant l'extrait du commerce à l'éther, évaporant ce liquide, puis distillant. La distillation m'a donné une substance d'un brun rouge, qui toute fois a pris une certaine odeur de rance, attendu que les matières grasses se sont décomposées par la chaleur.
Cette substance bleuit et rougit alternativement par les alcalis et les acides. Je constate qu'elle est décolorée par le brome.
En faisant bouillir de l'oxyde pur de plomb soit avec une solution alcaline d'extrait d'orcanette solution qui est bleue, soit avec la même solution acidulée rouge, traitant par une certaine quantité d'acide sulfurique dilué, je constate, par la filtration, que le liquide est devenu incolore.

Nitrite ou azotite de cuivre

C'est un corps instable, plus ou moins difficile à préparer, dont les auteurs ne parlent qu'en termes assez vagues. Voici comment j'ai procédé à sa préparation: Je prépare

des solutions concentrées de sulfate de cuivre et de nitrite de potasse, ceci dans les proportions des poids atomiques. Par leur mélange, il se forme un précipité vert, qui est plutôt du sulfate de potasse chargé de nitrite de cuivre qu'un sel pur. La solution filtrée est d'un vert noir foncé. Pour en séparer le nitrite (azotite ~~azotique~~) de cuivre, je la traite à un multiple d'alcool. De nouveau formation d'un précipité assez intense. Je filtre et j'abandonne le liquide à l'air. Il se forme alors aux parois, ainsi qu'à la surface, de petits cristaux verts, ou plutôt une couche de masse cristalline verte, masse que je fais sécher sur du papier à filtrer. J'obtiens ainsi, de l'azotite de cuivre, comme il est facile de s'en assurer par les réactions ordinaires. Le dépôt moins cristallin qui se forme ensuite n'est qu'un azotite impur.

La réaction est fort simple et repose sur une double décomposition. J'ai entrepris la préparation de ce corps vu qu'il me rendra de nombreux services dans l'analyse ~~,~~ comme oxydant énergique.

En contact avec du papier humide, il devient noir, par exemple. D'ici quelques temps, je parlerai de l'emploi que j'en fais dans l'analyse.

Sur une matière rose obtenue par les sels de quinine.

Wurtz indique qu'en faisant bouillir du sulfate de quinine avec du nitrite de potasse, on obtient de l'oxyquinine, réaction accompagnée d'un dégagement d'azote. Il ne parle pas des produits secondaires qui peuvent se former. Or, en faisant bouillir 3 gr. de sulfate de quinine avec de 20 a 25 gr. de nitrite de potasse, tout en remplaçant peu à peu l'eau que se volatilise, je constate une coloration rose, très nette. J'admets qu'il se forme, par double décomposition, du nitrite de quinine qui, sous l'influence de la chaleur, ne tarde pas à se décomposer en divers produits d'oxydations.
Evaporant avec précaution à siccité, traitant le résidu aqueux à l'alcool, ce liquide se colore en rose et abandonne de même une substance rose par l'évaporation.
Cette substance rose se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, la solution est d'un rouge brun. Il est à noter que l'alcool fournit avec le résidu deux couches, l'une

inférieure, aqueuse, déposant, au bout d'un certain temps, de beaux cristaux blancs, aiguillés; l'autre, rose, alcoolique. On parvient facilement à séparer ces deux couches à l'aide d'un entonnoir à robinet.

A noter, en outre, que la substance rose traitée à l'alcool abandonne de nouveau, par l'évaporation, une croûte rose, mais aussi des eaux-mères, brunes, qui ne présentent plus la réaction à la talléiochine. Le corps rose, par contre, la présente, attendu qu'il contient des proportions de quinine non transformée.

L'acide sulfurique concentré se colore en jaune brun pâle par le contact de la substance. Toutefois, sa dissolution dans les acides dilués, par exemple dans l'acide chlorhydrique, est d'un rose pâle et présente les réactions suivantes.

1°) Par le bisulfite de soude, une coloration brune; auparavant, toutefois, un précipité qui se dissout immédiatement;

2°) Par l'hyposulfite de soude, un louche blanchâtre assez prononcé, puis une nuance d'un rose verdâtre;

3°) Avec le protochlorure d'étain, un précipité blanc rose.

4°) Par une mixture de cyanure de potassium et de chlorure de chaux, une coloration d'un gris brun, assez pâle toutefois;

5°) Par le bichlorure de mercure, ainsi que pour tous les réactifs, des alcaloïdes, ~~et~~ des précipités;

6°) Par le nitrate d'argent, un précipité blanc devenant gris par la chaleur;

7°) Enfin, chose toute évidente ~~par~~ l'emploi d'un sel de potassium, le chlorure de platine y forme un précipité jaune.

Continuant l'étude de la substance rose, que je considère comme un produit d'oxydation, j'ai trouvé que ses solutions, dans l'alcool, la benzine, l'éther, se colorent en gris brun pâle, par une macération avec de l'amalgame de sodium. En chauffant dans un grand excès d'acide acétique et de nitrite de potasse, il y a formation d'une couche visqueuse, d'un gris rose brunâtre, entièrement soluble dans un excès d'acide acétique.

La lumière agit d'une manière décolorante

sur la substance rose. Le permanganate de potasse en est décomposé.
Ce qui me fait penser que le corps n'est qu'un produit de décomposition, c'est que l'ammoniaque aqueux produit dans sa solution un précipité blanc et non rose. Mêlé à une solution de ferricyanure de potassium, puis de perchlorure de fer, il n'y a rien de particulier.
J'ai essayé de produire la matière rose d'une autre façon, en projetant soit un peu de quinine pure, soit un peu de chlorhydrate de quinine sur une solution concentrée et chaude de nitrite de potasse. Il y eut, par le chlorhydrate de quinine, formation d'une couche oléagineuse d'un beau carmin, se solidifiant par le refroidissement et présentant les réactions précédentes. La quinine ne me fournit qu'un produit bien moins rose.
La cinchonine chauffée avec du nitrite de potasse et un peu d'acide acétique ne forme, par filtration, qu'un liquide jaune brun pâle. En outre, la cinchonine ne se produisit pas de matière rose comme la quinine.

Le sulfate de cinchonine projeté dans une solution bouillante de nitrite de potasse ne provoqua absolument rien. Evaporant à siccité, très légère nuance rose, ne provenant peut-être que de la présence d'un peu de quinine; puis, formation d'une masse blanche.

Enfin la cinchonine chauffée avec du nitrite de potasse ne présente nullement la réaction à la Talléiochine, quoiqu'il ait pu se former de l'oxycinchonine, se rapprochant peut-être de la composition de la quinine.

Action du chlorure de chaux sur le cyanure de potassium.

Il y a quelque temps, je citais brièvement l'action de ces deux corps; je donne aujourd'hui de plus longs renseignements sur ce sujet.

Je disais qu'il se produit un dégagement de gaz, gaz qui par l'ensemble de ses propriétés, ne peut être que du chlorure de cyanogène.

Je prends un matras muni d'un tube de sûreté, d'un tube de dégagement, j'y

introduis un mélange de parties égales de chlorure de chaux et d'eau; puis, je verse par le tube de sureté une solution concentrée de cyanure de potassium; solution chauffée entre 60 et 80°. J'obtiens un violent dégagement de gaz, excitant fortement aux larmes et à la toux, assez soluble dans l'eau. Le gaz passe à travers des solutions de potasse ou de soude caustique, sans occasionner de coloration noire; donc, absence de cyanogène. Je ne réussis pas à enflammer le gaz. La solution aqueuse du gaz ne rougit pas le tournesol; elle fournit avec le nitrate d'argent un précipité blanc, caillebotté, soluble dans l'ammoniaque. La solution du gaz, dans les alcalis caustiques, ne fournit pas de précipité avec le nitrate d'argent, ce qui prouve parfaitement la présence du chlorure de cyanogène. On sait que le chlorure de cyanogène gazeux est absorbé par la potasse, avec production de carbonate de potasse, de chlorure de potassium et d'ammoniaque. Or, cette réaction se produit; le chlorure d'argent qui se forme ensuite par double décomposition, est soluble dans l'ammoniaque,

et c'est ainsi qu'on observe un liquide incolore sans le moindre précipité. Le mélange dans le matras s'est coloré au bout de quelque temps en jaune orange assez foncé, voir même en jaune brun, chose qui m'indique la présence du chlorure de cyanogène solide.

En recommençant l'essai, essai qui, avec de fortes quantités de réactifs, peut être assez dangereux, il s'ensuit une assez violente détonation et mon matras vole en éclats. Peut-être la détonation a-t-elle été produite par une formation secondaire de chlorure d'azote?

La solution aqueuse du gaz décolore le permanganate de potasse, en produisant toutes les teintes intermédiaires; la solution du gaz, dans la potasse caustique, produit une coloration bleue violette; en ne prenant que peu de permanganate, la coloration n'est que verte.

Voici une série de réactions des solutions des gaz. Soit en traitant la solution aqueuse par un peu de potasse ou de soude caustique, soit en prenant la solution alcaline du gaz, additionnant après dilution d'une

petite quantité de perchlorure de fer et de sulfate ferreux, j'obtiens une mixture d'un brun sale, qui redevient d'un beau vert par l'acide chlorhydrique. La solution aqueuse ne produit rien dans une solution de sulfate de cuivre; mais, en additionnant de la solution alcaline du gaz, j'obtiens un précipité jaune vert, tandis que la potasse caustique ne produit qu'un précipité bleu dans le sulfate de cuivre. Du reste, cette dernière réaction varie selon les proportions, on peut avoir soit un précipité jaune vert, soit un précipité vert clair. La solution aqueuse se trouble en blanc par quelques gouttes de sulfure d'ammonium; chauffant ensuite avec quelques gouttes de perchlorure de fer, il y a coloration pourpre. Si l'on prend la solution alcaline, il est absolument nécessaire de saturer au préalable l'alcali.

La solution alcaline du gaz décolore à chaud le chlorure d'or; avec le chlorure de platine, rien de particulier; dans les sels basiques et neutres de plomb, il n'y a que formation de précipités blancs.

La solution alcaline ne fournit rien de

particulier avec le molybdate d'ammoniaque. Traitant ensuite par l'acide acétique, pas de précipité, mais coloration verdâtre bien plus forte.

Parlons maintenant de l'action du gaz produite sur divers corps. Une solution d'hypochlorite de chaux mêlée à une solution d'antipyrine, belle coloration jaune ; l'addition de cyanure de potassium y produit un précipité jaune. Une solution de kaïrine devient brun noir foncé par l'hypochlorite de calcium ; par le cyanure de potassium, précipité brun marron. Une solution de sulfate acide de quinine (d'après une autre nomenclature, sulfate neutre), traitée par une solution d'hypochlorite de chaux, provoque un dégagement de chlore ; puis, en y ajoutant du cyanure de potassium, mixture d'un brun noir, très trouble, précipité jaune brun. Selon que les proportions des substances sont plus ou moins fortes, on obtient des teintes plus ou moins nuancées. En prenant par contre une solution du bisulfate

de quinine, la versant dans une solution de cyanure de potassium, puis traitant alors seulement à l'hypochlorite de chaux, je n'obtiens qu'un précipité blanc, volumineux, légèrement jaune.

La talléiochine, corps vert obtenu par l'action successive du chlore et de l'ammoniaque sur la quinine, ne se modifie pas dans une solution de cyanure de potassium; mais, traitant ensuite à l'hypochlorite de chaux, il y a décoloration.

Pour terminer, je citerai que le chlorure de cyanogène ne produit pas de réaction sur les propyltartrates et les butyltartrates.

Sur la préparation de l'oxyquinoléine et de son tétrahydrure

Ayant eu besoin d'une certaine quantité de ce corps pour des recherches synthétiques, j'ai entrepris la préparation de la quinoléine. Cette quinoléine je l'ai préparée synthétiquement par le procédé Skraup, procédé qui se trouve indiqué dans le Dictionnaire de Chimie de Wurtz et les Manipulations de M. Jungfleisch.

Pour transformer la quinoléine en oxyquinoléine, voici ce que j'ai tenté. D'abord je fais bouillir, pendant quelques jours, ~~[illegible]~~, une partie de quinoléine avec dix parties d'acide sulfurique fumant. Dans ces conditions, il devrait se former de l'acide sulfoquinoléique. Mais voici le véritable écueil ~~[illegible]~~. Il ne peut s'en former qu'une quantité relativement petite à la quantité d'acide sulfurique non décomposé. En outre, en essayant de séparer cette petite quantité d'acide sulfo-conjugué, cette quantité diminue, vu qu'elle se scinde en ses deux parties composantes. La saturation doit avoir lieu par la chaux ou la baryte, la baryte est préférable; il suffit toutefois d'avoir trop élevé la température pour que le sulfoquinoléate se décompose. J'ai recommencé dix fois de suite les mêmes essais, prenant de la chaux et de la baryte, agissant avec toutes les précautions possibles. Je n'ai pu

constater que des quantités insignifiantes de sulfoquinoléate. Et, ce qui est même plus désagréable, c'est que je ne suis pas venu à bout de séparer le sulfate de quinoléine du sulfoquinoléate de quinoléine.

Je crois donc que, pour avoir un produit pur, on ne peut pas suivre cette marche. Aussi, me suis-je décidé à opérer synthétiquement, ne prenant pas de la quinoléine, mais des dérivés du phénol, l'orthonitrophénol et l'orthoamidophénol. Le produit obtenu est transformé en tétrahydrure d'oxyquinoléine par l'étain et l'acide chlorhydrique. Cette dernière préparation est connue, aussi ne la décrirai-je pas.

Tartrate neutre d'amyle.

Ce corps n'a pas été préparé jusqu'ici. Pour l'obtenir, je chauffe pendant huit jours au bain-marie 90 gr. d'alcool amylique avec 300 gr. d'acide tartrique pulvérisé, ou plutôt, je m'efforce de préparer une solution aussi concentrée que possible de l'acide dans l'alcool. Cette solution est

sirupeuse à froid, moins sirupeuse à chaud. Ensuite, j'opère comme pour la préparation du tartrate d'éthyle; je fais passer un courant prolongé de gaz acide chlorhydrique sec à travers la solution alcoolique. Je constate que la solution saturée de l'acide est devenue brune et qu'elle a pris une consistance bien plus épaisse. J'y mélange alors intimement du carbonate de soude cristallisé et pulvérisé. Il y a violent dégagement de gaz acide carbonique; je traite la masse à l'éther qui se colore en jaune brun, mais j'obtiens ainsi deux liqueurs, attendu que le carbonate de soude était cristallisé et contenait donc ses équivalents d'eau. A l'aide d'un entonnoir à robinet, je sépare la liqueur aqueuse de la liqueur éthérée, laquelle me fournit, par l'évaporation, un liquide sirupeux, bien plus épais que le tartrate neutre d'éthyle, mais coloré en brun.
Ce liquide est plus lourd que l'eau

et est presque neutre. Le rendement, toutefois, n'est que plus faible. Essayant de substituer l'emploi de la benzine à celui de l'éther lors de l'extraction du tartrate formé, je n'ai pas obtenu de meilleurs résultats, par rapport au rendement.

Recherches faites pendant
l'année 1888 – 89

Xylolquinoléine

On sait que le toluol, qui n'est autre que de la méthylbenzine, peut fournir une base isomère à la lipidine, base dite toluquinoléine. J'ai eu l'idée d'opérer avec le xylol (l'éthylbenzine), et j'ai obtenu un produit qui est probablement isomère à la dispoline, et que je nomme, par analogie, xylolquinoléine. On pourrait obtenir les dérivés ortho, para et méta; jusqu'ici, je n'ai opéré qu'avec le métaxylol, ceci en produisant le dérivé mononitré, puis la métaxylidine et chauffant au réfrigérant par ascension le mélange de ces deux corps avec de la glycérine et de l'acide sulfurique concentré, imitant le procédé de synthèse de la quinoléine imaginé par Skraup.
La xylolquinoléine paraît avoir beaucoup d'affinités avec les alcaloïdes naturels.

Action du tétrachlorure de carbone sur les sels de quinine.

Le bisulfate de quinine obtenu dans sa solution alcoolique est gélatineux. En faisant agir, à la température de 60°, un mélange d'iodure de potassium et de tétrachlorure de carbone sur une solution aqueuse de bisulfate de quinine, j'ai obtenu une gélatinisation analogue. En outre, il se forme une certaine quantité d'iodhydrate de quinine qui apparaît en magnifiques cristaux.
Le mélange d'iodure de potassium et de tétrachlorure de carbone est hydrogénant.

Hydrure de quinine.

Le sulfate de quinine, digéré pendant 8 ou 10 jours avec de la poudre de zinc et de l'eau, sans ou avec l'intervention d'acide sulfurique dilué, produit un liquide d'un brun-noir intense qui renferme une substance qui diffère de la quinine par plusieurs réactions et qui se caractérise d'abord par son insolubilité, puis par des propriétés bien plus réductrices que celles du sulfate de quinine.

Voici comment j'ai isolé cette substance qui doit être un hydrure, d'après l'ensemble de mes recherches. Le produit de la digestion a été traité par un lait de chaux récemment préparé, puis au chloroforme, qui dissout la modification de la quinine. Cette solution chloroformique est évaporée, puis dissoute à la température de près de 50° dans de l'eau additionnée de quantité suffisante d'acide sulfurique, puis concentrée au bain-marie et finalement sous le vide. J'obtiens une masse vitreuse d'un beau brun, mais, en aucun cas, je n'ai obtenu des cristaux. Le produit a été purifié en traitant à nouveau par la chaux, puis par l'alcool; il faut remarquer que ce dernier liquide n'est pas un dissolvant aussi énergique que le chloroforme. La solution alcoolique de l'hydrure est neutralisée ~~de~~ par l'acide sulfurique, abandonnée au bain-marie, finalement sous le vide sulfurique.

La substance est hygroscopique, comme la quinoïdine, présente toutes les réactions des alcaloïdes, mais possède, en outre, un pouvoir réducteur assez énergique.
Elle réduit presque immédiatement le sulfate d'argent, tandis que le sulfate de quinine ne le réduit qu'à chaud et qu'au bout d'un certain temps. Un mélange limpide de solutions de ferricyanure de potassium et de perchlorure de fer qui, avec le sulfate de quinine, ne donne aucune réaction immédiate, fournit, avec le sulfate de l'hydrure, un précipité bleu; ceci immédiatement et même à la température ordinaire. –
Une solution du même sel, additionnée de quelques gouttes de perchlorure de fer, prend une coloration brun-verdâtre, tandis que le sulfate de quinine ne produit rien.
Faisant passer des vapeurs d'acide hypoazotique à travers une solution aqueuse, la coloration devient bien plus intense et il apparaît à la surface un corps brun-orange, lequel, redissout dans de l'acide sulfurique dilué et traité

successivement par l'hypochlorite de chaux et l'ammoniaque, forme un précipité violet qui est très stable.
Le sulfate de l'hydrure de quinine traité à l'iode, à la manière de l'hérapathite (sulfate de iodoquinine) ne fournit qu'une matière amorphe.

Production d'acide sulfureux par l'oxydation de polysulfures au moyen de substances organiques, telles que le sulfate de quinine

Les sels d'alcaloïdes, tels que le sulfate neutre de quinine (nommé sulfate acide d'après certains auteurs) sont précipités non-seulement par les sulfures alcalins, ce qui est tout naturel, attendu que ces sulfures contiennent de l'alcali libre, mais aussi par l'acide sulfhydrique.
A ce sujet, j'ai eu à constater une production d'acide sulfureux qui me paraît digne d'être mentionnée.

Je pris le « sulfure de sodium pharmaceutique », non pas les cristaux qui sont des monosulfures, mais la liqueur même qui les recouvre ; je diluai cette liqueur de partie égale d'eau et je versai dans une solution aqueuse de sulfate neutre de quinine. Formation d'un précipité intense, puis j'y ajoutai de l'acide sulfurique dilué en quantité suffisante pour rendre la liqueur acide. Alors, je constatai un dégagement d'acide sulfureux qui devint extrêmement sensible, tandis qu'en n'ajoutant qu'insuffisamment d'acide sulfurique, je ne constatais que le dégagement d'acide sulfhydrique. En opérant, non avec la liqueur même du sulfure, mais avec les cristaux de monosulfure, je n'obtins pas d'acide sulfureux. En opérant avec la modification de la quinine, obtenue par l'action des agents hydrogénants, j'eus la même réaction.

Pour contrôler, je refis l'expérience sans sel d'alcaloïde, et alors je n'obtins que que le dégagement d'acide sulfhydrique.

Il en résulterait que l'acide sulfureux a été engendré par la quinine agissant sur l'acide sulfhydrique ou sur les quantités de polysulfures contenues dans les eaux-mères ou bien encore par la réduction de l'acide sulfurique.

Réactions de l'acide titanique

On sait que l'acide titanique forme des sels qui la plupart sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais qui se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré, tout en étant décomposés par le même acide dilué. La réaction caractéristique est l'action du zinc, du fer, de l'étain qui y produisent un précipité violet. Wurtz indique l'action du tannin qui produit une coloration jaune-rouge. L'encyclopédie chimique, qui a publié la monographie du Titane, de M. Parmentier, n'y indique aucune autre réaction réductrice, ce qui m'a amené

à faire quelques recherches à ce sujet.
Je ferai d'abord remarquer que généralement les réactions sont assez difficiles à effectuer avec l'acide titanique, qu'il faut le fondre avec du bisulfate de potasse puis traiter à l'eau froide. En traitant à l'eau chaude, on rendrait le composé insoluble, de même qu'en traitant du titanate de potasse à l'eau bouillante.
Il faut prendre le titatanate, le triturer dans un mortier avec de l'eau froide, laisser reposer un certain moment, puis filtrer. Le liquide ainsi obtenu est légèrement trouble, bleuit faiblement le papier rouge du tournesol et occasionne les réactions suivantes:
1°) L'acide gallique provoque une coloration variant du rose au brun-rose; coloration qui se manifeste mieux à chaud et au bout d'un certain temps. En versant de l'acide gallique dans de l'eau qui contient de l'acide titanique en suspension, on observe une coloration jaune-brun, opérant avec de l'eau bouillante, le liquide est d'un beau brun-rouge.
2°) L'acide pyrogallique produit dans les

mêmes conditions une coloration d'un gris-brun.

Avec l'acide titanique, cette réaction est même plus prononcée.

Les colorations produites par le tannin, l'acide gallique et l'acide pyrogallique disparaissent par l'action de l'hydrogène ou de l'acide sulfureux, à l'état naissant. Si l'on vient à y ajouter de la potasse caustique en excès, les différents liquides brunissent, noircissent même par l'action de l'alcali sur le tannin, les acides galliques et pyrogalliques.

On pourrait croire que la coloration occasionnée par le titanate de potasse sur les 3 corps a pour cause le léger excès d'alcali y contenu; comme toutefois l'acide titanique exempt de potasse produit la même réaction, c'est probablement une réduction de l'acide titanique.

Cette solution de titanate précipite les divers sels métalliques; p. ex.: le protosulfate de fer en brun, le protochlorure d'étain en blanc.

Les oxydants tels que le chlore, les hypochlorites et les hypobromites. les permanganates, les chlorates, les nitrites, l'acide plombique, un mélange de perchlorure de fer et de ferricyanure de potassium n'occasionnent aucune réaction visible. Par contre, il est très possible que les réducteurs, tels que l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, l'oxyde de carbone, les formiates viennent à fournir des réactions intérressantes.

Je noterai, en passant, qu'en projetant sur des solutions de métavanadate d'ammoniaque un peu de tannin, d'acide gallique, d'acide pyrogallique, j'ai obtenu des colorations variant du vert-noir au bleu-noir.

Dans l'acétate de plomb, les colorations sont d'un jaune-serin.

Suite des réactions de l'acide titanique

Les réactions suivantes ont été faites avec une solution de titanate de potasse ou-

mieux avec une solution tenant une certaine quantité de sel en suspension.
En général je crois que si jusqu'ici j'ai eu peu de réactions caractéristiques, celà tient en grande partie au peu de solubilité du composé.
J'espère beaucoup des alcaloïdes artificiels, en particulier des bases quinoléiques et pyridiques et de leurs hydrures, j'ai eu à constater à diverses reprises leurs propriétés réductrices très prononcées.
Voici celles que j'ai faites jusqu'aujourd'hui, me proposant de continuer pendant les vacances.
1°) Une solution de sulfate d'ésérine (autrement-dit physostigmine) s'est colorée rapidement en rouge pourpre, surtout à la surface extérieure.
Cette substance a la propriété de s'oxyder facilement, le titanate de potasse y aura certainement contribué.
2°) L'antipyrine, la diméthyloxyquinizine, obtenue en partant de la phénylhydrazine et de l'acétylacétate d'éthyle,

mise à bouillir avec la mixture au titatate de potasse et additionnée d'acide sulfurique dilué forme un liquide jaune-brun, qui se décolore par l'hydrogène naissant, de même du reste que par l'ammoniaque.

3°) faisant bouillir le titatate avec de l'eau chargée d'acide salicylique, il y a coloration en jaune paille.

4°) En chauffant du sulfocyanure de mercure avec le titanate de potasse on obtient un mélange d'un gris-jaunâtre.

5°) L'iodure de potassium chauffé avec le titanate est traité ensuite à l'acide sulfurique dilué au 1/10 met de l'iode en liberté, ce qui se manifeste par une coloration brune et par la réaction de l'amidon.

Par contre foule d'autres réactifs, tels que l'acide phosphoreux, les hypophosphites alcalins, le thymol, l'acide cinnamique, l'aldéhyde etc... n'ont produit aucune coloration.

FIN.

Paris, le 30 juin 89 Eug. Ackermann

